



HAL
open science

Etude structurale et optique de l'hyperdopage dans des oxydes de silicium nanostructurés.

Sonia Guehairia

► **To cite this version:**

Sonia Guehairia. Etude structurale et optique de l'hyperdopage dans des oxydes de silicium nanostructurés.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Normandie Université, 2023. Français. NNT : 2023NORMR029 . tel-04317034

HAL Id: tel-04317034

<https://theses.hal.science/tel-04317034v1>

Submitted on 1 Dec 2023

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

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



Normandie Université



THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Etude structurale et optique de l'hyperdopage dans des oxydes de silicium nanostructurés.

Présentée et soutenue par
SONIA GUEHAIRIA

**Thèse soutenue le 31/05/2023
devant le jury composé de**

M. DAVID BABONNEAU	DIRECTEUR DE RECHERCHE, UNIVERSITE POITIERS	Rapporteur du jury
M. BRUNO MASENELLI	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON	Rapporteur du jury
M. FABRICE GOUBILLEAU	DIRECTEUR DE RECHERCHE, Université de Caen Normandie	Membre du jury
M. ETIENNE TALBOT	MAITRE DE CONFERENCES, Université de Rouen Normandie	Membre du jury
M. HERVE RINNERT	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE DE LORRAINE	Président du jury
M. PHILIPPE PAREIGE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par PHILIPPE PAREIGE (GROUPE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX)



Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'équipe Matériaux Fonctionnels et Nanostructures (MFN) du Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de l'Université de Rouen Normandie.

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe Pareige et Xavier Sauvage, directeurs successifs du GPM pour m'avoir accepté et accueilli dans leur laboratoire. Je les remercie également de m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans les meilleures conditions. J'adresse un remerciement tout particulier à Xavier pour sa confiance et pour m'avoir permis d'aller au bout de mon travail à la fin de la thèse.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse et pour l'intérêt qu'ils ont pu y porter. Merci à Hervé Rinnert d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance. Merci également à David Babonneau et Bruno Masenelli d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Enfin, merci à Fabrice Gourbilleau pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Ce travail n'aurait sans aucun doute pas été possible sans mes directeurs de thèses, Philippe Pareige et Etienne Talbot. Je remercie Philippe Pareige pour avoir suivi avec intérêt mon travail durant toute cette thèse. Je le remercie pour s'être rendu disponible chaque fois que cela a été nécessaire, pour son aide et ses précieux commentaires. J'adresse un grand merci à Etienne Talbot, co-directeur de cette thèse pour son encadrement, ses conseils, ses remarques toujours pertinentes, son soutien et son aide. C'est grâce à toi que j'ai pu réaliser ce travail et que je suis arrivée jusque-là. Je ne te remercierai jamais assez pour ta patience et tes encouragements. Tu as été un encadrant et co-directeur exceptionnel, je n'aurais pas pu rêver mieux.

Je remercie tous mes collègues du GPM qui m'ont aidé de près ou de loin dans mon travail de recherche. Je remercie Emmanuel et Fabien pour leur aide sur le MEB, Jonathan et Gérard pour leurs interventions sur la sonde atomique lorsque j'en ai eu besoin. J'adresse un remerciement tout particulier à Celia pour ses mesures en MET et sa précieuse aide dans la compréhension et l'analyse des résultats. Je remercie Lorenzo de m'avoir permis d'apporter mon aide à l'axe sonde. Je remercie tous ceux qui m'ont permis de faire des enseignements : Etienne, Jean Marie, Lorenzo, Jean, Williams... Cela a été un plaisir et une expérience enrichissante qui m'a permis à la fois de mettre à profit mes connaissances mais également d'apprendre de nouveaux aspects de ce que représente le travail d'enseignant-chercheur. Je remercie bien sûr tous les collègues de l'administration qui m'ont grandement facilité la vie au GPM.

J'en profite également pour remercier tout particulièrement nos différents collaborateurs de l'IJL, le CIMAP et le CEMES, sans qui ce travail n'aurait pas pu voir le jour.

Trois années de thèse représentent également trois années de rencontres de doctorants, post-doctorants, amis. Je remercie donc bien sûr Nissrine, Haydar et Rémi, mes premiers collègues du bureau du 3^{ème} pour leur accueil, leur amitié, leur soutien et leur gentillesse. Viennent

ensuite mes collègues du bureau du 2^{ème} : Joséphine, Michella (je sais que ton cœur appartient au bureau du 2^{ème}), Eva, Morgane, Jeffrey et Mohamad pour toutes nos discussions, nos innombrables goûters, repas, pauses et anniversaires et surtout pour leur amitié. Je remercie Louis (une amitié commencée à Manoir à essayer de se faire adopter par Yann), Amandine, Kim (Yan), Tasnim, Sélia, Majd, Andréi, Marwa, Ismail, Florian, Loïc, Mattéo, Gregory, Pierre André, Mustapha, Rania, etc... qu'ils soient du GPM, de l'INSA, du CORIA ou de l'ESIGELEC, vous avez été d'un soutien sans égal et un vent de fraîcheur dans ma vie de thésarde. Merci à Beth et Jonathan pour leur superbe accueil à mon arrivée dans « la maison hantée », pour leur présence, leur soutien et leur bonne humeur lors de la préparation de la soutenance.

Je remercie mes proches et amis de longue date Jenna, Layana, Louisa, Aliya, Freddy, Omar, Ryan, Nicolas et Youness pour leur soutiens sans faille, leur bonne humeur, leur joie de vivre et leurs conseils depuis toutes ces années.

Enfin je termine par les plus grands remerciements que j'adresse à ma famille. Merci à mes parents pour leur soutien indéfectible, pour m'avoir poussé à me dépasser, pour leur aide même à distance et pour avoir tout fait pour que je réussisse depuis mon plus jeune âge. Merci à mes frères et sœurs pour leur soutiens et leur présence chaque fois que j'en ai eu besoin. Mes derniers mots vont pour Nassima, ma sœur, ma meilleure amie, ma vie...je ne te remercierai jamais assez d'avoir toujours été là pour moi, de m'avoir toujours soutenu, pour tes réveils téléphoniques quand je n'avais plus d'énergie, pour m'avoir apaisé quand j'en avais besoin, pour ta présence à tout moment du jour ou de la nuit, pour ta gentillesse, ta joie de vivre, ton aide... Je mesure la chance infinie que j'ai d'avoir une si belle famille.

Table des matières

Liste des figures	10
Liste des tables	18
Liste des abréviations	20
Introduction	22
Chapitre 1 : Dopage de couches minces nanostructurées à base de silicium.....	26
1. Les nanoparticules de silicium.....	29
1.1 Intérêt du silicium nanocristallin.....	29
1.1.1 Du massif à l'échelle nanométrique	30
1.1.2 Applications	35
1.2 Formation des nanoparticules	38
1.2.1 Mécanismes de formation et de croissance des nanoparticules de silicium.....	38
1.2.2 Méthodes d'élaborations des nanoparticules de silicium.....	42
2. Le dopage des nanoparticules	44
2.1 Dopage électronique.....	44
2.2 Localisation des dopants	50
2.3 Dopage optique	54
3. Le dopage à l'erbium	59
3.1 Généralités sur l'erbium.....	60
3.1.1 Niveaux, interactions et transferts d'énergie.....	60
3.1.2 Applications du dopage à l'erbium	63
3.2 Les ions erbium dans une matrice de silice.....	65
3.3 Les silicates d'erbium	68
3.4 La cristallographie des silicates d'erbium.....	70
3.4.1 Structures polymorphiques $\text{Er}_2\text{O}_3 - 2(\text{SiO}_2)$	70
3.4.2 Structures contenant le groupement isolé SiO_4	73
3.4.3 Changement de phase B- \rightarrow C- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	74
4. Conclusion et objectifs sur l'étude du dopage	75
Chapitre 2 : Élaboration et caractérisation structurale et optique des échantillons.....	77
1. Principe de la Sonde Atomique Tomographique.....	80
1.1 L'évaporation par effet de champ	80
1.2 Spectrométrie de masse à temps de vol.....	82
1.3 Reconstruction tridimensionnelle.....	86

1.4	Aberrations de trajectoires	89
2.	Méthodes de traitement des données issues des analyses en SAT	91
2.1	Mesures de composition.....	92
2.2	Identification des précipités	93
2.3	Distribution de taille des nanocristaux	94
2.4	Densité numérique des nanocristaux.....	97
2.5	Test d'homogénéité.....	98
2.6	Isoconcentration	101
2.7	Profil d'érosion.....	102
2.8	Distribution de distances aux premiers voisins	103
3.	Étude chimique et cristallographique en Microscopie Électronique en Transmission...	105
4.	Préparation des échantillons pour les analyses en SAT et en MET.....	107
5.	Étude des propriétés optiques	110
5.1	Cathodoluminescence	110
5.2	Photoluminescence.....	112
6.	Élaboration et préparation des échantillons de l'étude	113
6.1	Élaboration des couches minces dopées à l'Erbium	113
6.2	Élaboration des multicouches SiOx/SiO ₂ dopées au Phosphore.....	115
7.	Description des échantillons étudiés.....	116
Chapitre 3 : Caractérisations optique et structurale de couches minces de silice hyperdopées aux ions Erbium		119
1.	Caractérisation des propriétés optique.....	122
1.1	Spectroscopie de photoluminescence.....	122
1.2	Spectroscopie de cathodoluminescence in situ	124
1.2.1	Influence de la tension d'accélération et du courant de sonde	124
1.2.2	Influence de la température de recuit sur la cathodoluminescence de l'échantillon A.	127
1.2.3	Influence de la température de recuit sur la cathodoluminescence de l'échantillon B.	133
1.3	Discussion et comparaisons des différences entre les deux séries d'échantillons	137
2.	Caractérisation des propriétés structurales	140
2.1	Échantillons non recuits	141
2.1.1	Microstructure initiale de la série A	141
2.1.2	Microstructure initiale de la série B	145
2.1.3	Comparaison entre les deux échantillons non recuits	146
2.2	Influence du recuit classique (CTA) sur la nanostructure des échantillons	147
2.2.1	Étude de l'échantillon A2	147

2.2.2 Étude de l'échantillon B2	153
2.2.3 Comparaison des échantillons recuits par CTA	155
2.3 Influence du recuit rapide (RTA) sur la structure des échantillons	156
2.3.1 Effet du recuit RTA sur l'échantillon A3	156
2.3.2 Effet du recuit RTA sur l'échantillon B3	163
2.3.3 Comparaison entre les deux échantillons recuits par RTA	167
2.4 Comparaison entre les différents traitements thermiques	168
3. Lien avec les propriétés optiques.....	169
4. Conclusion	170
Chapitre 4 : Caractérisation du dopage au phosphore de nanocristaux de silicium dans des multicouches SiO _x /SiO ₂	173
1. Influence du taux de dopage sur les caractéristiques des nanocristaux de Si	176
1.1 Choix des échantillons de l'étude	177
1.2 Étude de l'échantillon non dopé.....	179
1.3 Étude des échantillons dopés au phosphore	183
1.3.1 Caractérisation structurale des échantillons C700 et C725	183
1.3.2 Caractérisation structurale des échantillons C750 à C800	186
1.3.3 Localisation des dopants dans la série C	191
1.3.4 Influence du dopage sur les caractéristiques des ncSi.....	194
1.4 Influence du dopage sur les propriétés optiques	199
2. Influence de l'épaisseur de la couche de SiO _x : P.....	200
2.1 Caractérisation structurale des échantillons de la série D.....	202
2.1.1 Cas de l'échantillon D780	202
2.1.2 Cas des échantillons D800 et D820.....	206
2.2 Caractérisation optique des échantillons de la série D.....	211
3. Conclusion	212
Conclusion et Perspectives	215
Annexe	221
Annexe 1 – Série C	222
Annexe 2 – Série D.....	227
Références	231

Liste des figures

Figure 1.1 : Schéma représentant la structure de bande d'un semi-conducteur à gap direct (a) et indirect (b) dans l'espace k	30
Figure 1.2 : Spectres de photoluminescence du silicium poreux en fonction de son temps d'anodisation. Tiré de [2].	32
Figure 1.3 : Structures de bande du silicium massif (a) et effet du confinement quantique la structure de bande du silicium nanostructuré (b).	33
Figure 1.4: Spectres de photoluminescence normalisés pour différentes épaisseurs de couches de SiO Tiré de [5].	34
Figure 1.5 : Schéma d'une cellule tandem « tout silicium » à trois jonctions (a) et spectre solaire comparant les gammes d'énergies absorbées par les cellules tandem et les cellules classiques en silicium massif (b) [13].	36
Figure 1.6 : Schéma comparatif d'une mémoire flash composé d'une grille de silicium continue (a) et d'une grille de nanoparticules de silicium.	37
Figure 1.7 : Diagramme de phase du système binaire Si-O. Tiré de [24].	39
Figure 1.8 : Schéma des phénomènes de croissance, coalescence (a) et décomposition spinodale (b) lors de la précipitation des atomes de silicium.	40
Figure 1.9 : Schéma représentant la précipitation et la croissance de ncSi dans un système de multicouches SiO _x /SiO ₂ lors du recuit.	42
Figure 1.10 : Représentation schématique des phénomènes de cession et d'acceptation d'un électron respectivement par un atome de type N (a) et un atome de type P (b) ainsi que leurs conséquences sur le gap.	46
Figure 1.11 : Représentation schématique des deux types de sites d'occupations des impuretés dans le réseau cristallin : substitutionnel (a) et interstitiel (b).	47
Figure 1.12 : Spectres de photoluminescences de nanoparticules de silicium dopés au phosphore (a) et au bore (b). Tiré de [57].	48
Figure 1.13 : Longueur d'ondes des plasmons de surfaces des différentes géométries des particules d'or. Tiré de [64].	49
Figure 1.14 : Spectre d'absorption de ncSi hyperdopés au phosphore. Tiré de [59].	50
Figure 1.15 : Schémas des positions préférentielles des dopants P (a) et B (b) dans le cas d'une interface Si/SiO ₂ ainsi que leurs profils de composition en SIMS comparé à la simulation. Tiré de [69].	52
Figure 1.16 : Positions préférentielles des dopants P (a) ou B (b) dans le silicium nanométrique. Tiré de [70].	53
Figure 1.17 : Position des atomes de phosphore (a) et de bore (b) lors du dopage dans les nanoparticules de silicium. Tiré de [73].	53
Figure 1.18 : Transitions radiatives des ions de terre rare. Tiré de [77].	55
Figure 1.19 : Différents types de transferts d'énergie entre ions terre rare.	56
Figure 1.20 : Spectres de PL dans les domaines de l'UV-Visible (a) et l'IR de différents échantillons dopés à l'erbium et/ou présentant un excès de Si. Tiré de [91].	57
Figure 1.21 : Spectre de luminescence après recuit à 1100°C d'échantillons de silice dopés au néodyme. Tiré de [88].	58

Figure 1.22 : Spectre de photoluminescence (a) et reconstructions 3D (b) d'échantillons dopés à différentes concentrations de Cérium dans une matrice de silice enrichie en silicium. Tiré de [93].	59
Figure 1.23 : Schéma représentant les transitions non radiatives multiphonons dans les états de l'approximation de Born-Oppenheimer. Tiré de [107].	63
Figure 1.24: Intensité de photoluminescence à 1,54 μm (a) et temps de vie (b) en fonction de la température de recuit du dopage à 0,1% d'ions Er implantés dans la silice. Image MET (c) de l'échantillon recuit à 1200°C pendant 1h. dans la silice. Tiré de [121].	66
Figure 1.25 : Schéma représentant le processus de transfert d'énergie entre la nanoparticule de silicium et l'ion erbium puis sa désexcitation menant à une émission à 1,54 μm .	67
Figure 1.26 : Courbes représentant l'intensité de PL à 1,54 μm de différents échantillons dopés à l'erbium en fonction de la température et du temps de recuit. Tiré de [90].	68
Figure 1.27 : Diagramme de phase du mélange $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Tiré de [139].	69
Figure 1.28 : Graphique représentant les zones de stabilité des différents types de polymorphes des disilicates de terre rare ainsi que leurs paramètres de maille. Tiré de [145].	71
Figure 1.29 : Structure cristalline de type B du composé $\text{Ho}_4(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{SiO}_4)$ (avec Ho en vert, Si en bleu et O en rouge).	72
Figure 1.30 : Structure cristalline des polymorphes C- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et D- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (avec Er en vert, O en rouge et Si en beige).	72
Figure 1.31 : Structure type d'un oxyapatite. Tiré de [146].	73
Figure 1.32 : Structure cristalline de type B- $\text{Er}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ établie à partir du modèle analogue B- $\text{Yb}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$. Tiré de [144].	74
Figure 1.33 : Spectre DRX de couches minces Er-Si-O recuits à différentes températures et temps différents. Tiré de [148].	75

Figure 2.1 : Diagrammes d'énergies des potentiels atomique et ioniques avec ou sans champ électrique.	81
Figure 2.2 : Schéma représentant l'évaporation des atomes ionisés suivant les lignes de champ jusqu'à leur impact sur le détecteur.	83
Figure 2.3 : Spectre de masse typique obtenu après analyse d'un échantillon de SiO_x dopé à 10 at.% d'erbium.	86
Figure 2.4 : Schéma de la projection lors d'une analyse en SAT permettant la reconstruction d'une pointe.	87
Figure 2.5 : Représentation de la répartition des atomes de silicium (a), oxygène (b) et erbium (c) de la reconstruction tridimensionnelle d'une pointe analysée en SAT de l'échantillon SiO_x dopé erbium d'un volume total analysé de dimensions $37 \times 37 \times 98 \text{ nm}^3$.	89
Figure 2.6 : Représentation schématique des différents types d'aberrations de trajectoires. (a) Illustration de la trajectoire des ions de la matrice lors de son évaporation normale, uniforme, avant atteinte du précipité. (b) Illustration de la trajectoire des ions lorsque le champ d'évaporation $E\beta < E\alpha$. (c) Illustration de la trajectoire des ions lorsque le champ d'évaporation $E\beta > E\alpha$.	91
Figure 2.7 : Cartographie 3D des atomes d'oxygène (a) et de silicium (b) et profil de composition (c) dans un échantillon $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ non dopé.	93
Figure 2.8 : Sélection d'une section transversale dans la reconstruction 3D d'une pointe pour l'étude des précipités (a) ou de la matrice (b).	94

Figure 2.9 : Diagramme de distribution en taille de nc-Si dans un échantillon multicouche SiO ₂ /SiO _x non dopé après recuit.	97
Figure 2.10 : Histogramme de distribution de fréquence dans un cas homogène (a) et non homogène (b).....	99
Figure 2.11 : Courbes de tests statistiques de Thuvander dans des échantillons de silice dopé à l'erbium dans le cas où la répartition de l'erbium est homogène (a) ou inhomogène (b).....	101
Figure 2.12 : Isoconcentration (a) et cartographie (b) des atomes d'erbium obtenues en sonde atomique d'une coupe transversale de dimensions 22x22x10 nm ³ d'un échantillon dopé à 10 at.% d'erbium et recuit à 1000°C pendant 4h.	102
Figure 2.13 : Profil d'érosion de l'ensemble des nanoparticules d'une pointe issue d'un échantillon de multicouches SiO ₂ /SiO _x dopé P.....	103
Figure 2.14 : Courbes de distribution INN homogène (a) et non homogène (b).....	105
Figure 2.15 : Schéma de principe des différents modes du STEM.	107
Figure 2.16 : Images de microscopie électronique à balayage réalisées à différente étape de la procédure de fabrication des pointes de SAT par SEM-FIB : le « lift out » (a-c), l'usinage annulaire (d-f) et le « cleaning » (g).....	109
Figure 2.17 : Image MET d'une section de lame mince de silice dopée erbium après préparation au pfib.	110
Figure 2.18 : Schéma de principe du système de cathodoluminescence.....	111
Figure 2.19 : Spectre de cathodoluminescence d'une couche mince de silice dopée à 10% d'erbium et recuite à 1200°C.	112
Figure 2.20 : Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une enceinte de pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence.	115
Figure 2.21 : Schéma représentant le principe d'évaporation sous ultravide pour la fabrication d'échantillons de multicouches SiO _x /SiO ₂ dopés au phosphore.	116
Figure 3.1 : Spectre de photoluminescence des couches minces de silice dopées Er en fonction du recuit. (a) série A ; (b) série B. Longueur d'onde d'excitation : 280 nm.	123
Figure 3.2 : a) Spectres de cathodoluminescence de l'échantillon B3 en fonction de la tension d'accélération et à courant fixe (I=2,2 nA). b) Évolution de l'intensité de luminescence intégrée en fonction de la tension d'accélération sur différentes gammes spectrales.	126
Figure 3.3 : Spectres de cathodoluminescence de l'échantillon B3 aux tensions d'accélération fixes de 5 (a) et 15 kV (b) et à différents courants. Évolution de l'intensité de luminescence intégrée en fonction de l'intensité du courant sur différentes gammes spectrales à 5 kV (b) et 15 kV (d).	127
Figure 3.4 : Spectres de cathodoluminescence des couches minces de silice dopées erbium de la série A dans les états non recuits (a) recuits par CTA (b) et par RTA (c) dans la gamme 300-1000 nm. (d), (e), et (f) représentent une sélection de longueur d'onde des échantillons recuits par CTA et RTA.	129
Figure 3.5 : Diagramme énergétique associé aux transitions électroniques observées dans les échantillons de la série A.	131
Figure 3.6 : Spectres de cathodoluminescence des couches minces de silice dopées erbium de la série A dans les états non recuit (a), recuit par CTA (b) et recuit par RTA (c) dans la gamme 1400-1700 nm du domaine de l'IR.....	133

Figure 3.7 : Spectres de CL des couches minces de silice dopées erbium des échantillons de la série B dans les états non recuit (noir), recuit par CTA (rouge) et recuit par RTA (bleu) dans la gamme 300-1000 nm du domaine de l'UV-Visible.	135
Figure 3.8 : Spectres de cathodoluminescence des couches minces de silice dopées erbium de la série B dans les états non recuit (a), recuit par CTA (b) et recuit par RTA dans la gamme 1400-1700 nm du domaine de l'IR.	137
Figure 3.9 : Spectres de cathodoluminescence des couches minces de silices dopées erbium A3 (a) et B3 (b) dans les états recuits par RTA.	140
Figure 3.10 : Spectre de masse de la couche mince de SiO ₂ ,Er ₂ O ₃ non recuite de la série A obtenu par SAT.	142
Figure 3.11 : Cartographies atomiques des reconstructions 3D du volume total analysé (34x34x80 nm ³) de l'échantillon A1 en sonde atomique (a) et d'une coupe transversale (b) (32x32x3 nm ³).	143
Figure 3.12 : Tests statistiques de Thuvander sur la distribution des atomes de Si (a) et Er (b) effectués dans le volume analysé en SAT de l'échantillon A1 non recuit.	144
Figure 3.13 : Images MET en champ clair (a) et haute résolution (b) HRTEM des coupes transversales de la couche mince dopée à l'erbium A1 pour deux grandissements différents.	145
Figure 3.14 : Cartographies atomiques 3D en coupes transversales (33x33x3 nm ³) du volume analysé en SAT (a,b) et tests statistiques de Thuvander (c,d) des atomes de Si et Er de l'échantillon non recuit B1.	146
Figure 3.15 : Cartographies atomiques 3D d'une coupe transversale (32x32x3 nm ³) du volume analysé en SAT de l'échantillon A2 représentant la répartition des atomes de Si, ¹⁶ O, O ₂ ⁺ et Er.	148
Figure 3.16 : Cartographie atomique 3D d'une coupe transversale (32x32x3 nm ³) du volume analysé en SAT de l'échantillon A2 représentant les atomes de Si et d'Er (a) et profil de concentration linéaire effectué le long de la coupe transversale.	149
Figure 3.17 : Cartographie 3D (a) et carte d'isoconcentration (b) des atomes d'erbium sur une coupe longitudinale de l'échantillon A2 (23x23x10 nm ³).	150
Figure 3.18 : Carte d'isoconcentration des atomes d'erbium sur une coupe transversale de l'échantillon A1 (22x22x10 nm ³).	151
Figure 3.19 : Schéma adapté par Thornton représentant le modèle de Movchan pour décrire les différents types de structure obtenus lors de l'élaboration des matériaux en fonction des paramètres. Tiré de [189].	151
Figure 3.20 : Images TEM en champ clair (a) et haute résolution (b) dans deux grandissements différents et diagramme de diffraction (c) des coupes transversales de la couche mince dopée à l'erbium A2. Images en mode EFTEM du silicium (d) et de la silice (e) de l'échantillon A2.	152
Figure 3.21 : Cartographies atomiques 3D des atomes d'Er du volume total (32x32x66 nm ³) analysé en SAT (a) et d'une coupe transversale (31x31x3 nm ³) (b) des atomes d'Er (bleu) et de Si (rouge) de l'échantillon B2 recuit par CTA. Profil de concentration linéaire effectué dans la coupe transversale (c).	154
Figure 3.22 : Cartographie 3D (a) et carte d'isoconcentration (b) des atomes d'erbium sur une coupe longitudinale de l'échantillon B2 (23x23x10 nm ³).	155

Figure 3.23 : Cartographies atomiques 3D des atomes d'Er (bleu) et de Si (rouge) du volume total analysé en SAT (51x51x108 nm ³) (a) et d'une coupe transversale (47x47x4 nm ³) (b) des atomes de Si, ¹⁶ O, O ₂ ⁺ et Er de l'échantillon A3 recuit par RTA.	157
Figure 3.24 : Cartographie atomique 3D des atomes d'Er (bleu) et de Si (rouge) d'une coupe transversale (49x49x10 nm ³) de l'échantillon A3 recuit par RTA (a) et profil de concentration linéaire effectué dans la coupe transversale (b).	158
Figure 3.25 : Images en champ clair (a) et haute résolution (b) à deux grossissements différents et diagramme de diffraction (c) des coupes transversales de la couche mince dopée à l'erbium A3. Images en mode EFTEM du silicium (d) et de la silice (e).	159
Figure 3.26 : Structure cristalline triclinique du polymorphe silicate d'erbium B-Er ₂ Si ₂ O ₇ avec respectivement en bleu, rouge et vert les atomes d'erbium, de silicium et d'oxygène.	159
Figure 3.27 : Image MET de l'échantillon A3 (a) et clichés FFT correspondants dans une zone correspondant au silicate d'Er (b) et au substrat de Si (c).	160
Figure 3.28 : Image MET de diffraction des électrons à sélection d'aire (SAED) de l'échantillon A3 (GPM, Rouen).	162
Figure 3.29 : Structure cristalline hexagonale du silicate d'erbium Er _{9,333} Si ₆ O ₂₆ avec respectivement en bleu, rouge et vert les atomes d'erbium, de silicium et d'oxygène.	162
Figure 3.30 : Images MET en haute résolution en champ clair (a) et en champ sombre (b) de l'échantillon A3 (GPM, Rouen). FFT associée à l'image en champ sombre (c) et superposition des atomes d'Er de la structure hexagonale sur un grossissement de l'image en champ sombre (d).	163
Figure 3.31 : Cartographies atomiques 3D des atomes d'Er du volume total analysé en SAT (26x26x40 nm ³) (a) et d'une coupe transversale (26x26x10 nm ³) (b) des atomes d'Er (bleu) et de Si (rouge) de l'échantillon B3 recuit par RTA. Profil de concentration linéaire effectué dans la coupe transversale (c).	164
Figure 3.32 : Images MET en champ clair à différents grossissements de l'échantillon B3.	165
Figure 3.33 : Image MET en champ clair et FFT associée de l'échantillon B3.	165
Figure 3.34 : Images STEM en haute résolution en champ sombre (a) et en champ clair (b) de l'échantillon B3 (GPM, Rouen). FFT associée à l'image en champ sombre (c) et superposition de la structure monoclinique C2/m sur un grossissement de l'image en champ sombre (d).	166
Figure 3.35 : Structure cristalline du silicate d'erbium Er ₂ Si ₂ O ₇ avec respectivement en bleu, rouge et vert les atomes d'erbium, de silicium et d'oxygène.	167
Figure 4.1 : Schéma représentant la structure multicouche des échantillons de la série C.	176
Figure 4.2 : Spectres de photoluminescence mesurés sur des multicouches SiO/SiO ₂ non dopés recuits à 1000, 1050 et 1100°C présentant des ncSi de diamètres de 1,7 nm (a), 2,5 nm (b) et 4,2 nm (c). Tiré de [184].	177
Figure 4.3 : Points expérimentaux de la concentration de P introduite dans les multicouches SiO _x /SiO ₂ en fonction de la température de cellule de GaP et ajustement logarithmique. Tiré de [184].	178
Figure 4.4 : Cartographie 3D des atomes de silicium (a) et d'oxygène (b) obtenue par SAT dans l'échantillon C0. Les cartographies représentent un volume de 24x24x72 nm ³	180
Figure 4.5 : Profil de composition calculé dans le volume analysé en sonde atomique tomographique de l'échantillon témoin C0.	181

Figure 4.6 : Distribution de tailles des ncSi de l'échantillon témoin C0 (a). Diamètre des ncSi en fonction de la profondeur dans le volume analysé et diamètre moyen par couche de ncSi en fonction de la profondeur (b).	182
Figure 4.7 : Cartographie 3D des atomes de silicium (a), profil de concentration linéaire (b) et distribution de fréquence du diamètre des nanocristaux de silicium (c) obtenus par l'analyse en sonde atomique tomographique de l'échantillon C700. Les dimensions du volume analysé sont 37x37x83 nm ³	185
Figure 4.8 : Diamètre moyen des ncSi par couche de SiO _x dans les échantillons C700 et C725.	186
Figure 4.9 : Spectres de masse global (a), des couches de SiO ₂ et SiO _x (b) et des ncSi séparés de la matrice de SiO _x (c) obtenus à partir du volume analysé en SAT de l'échantillon C750.	188
Figure 4.10 : Volume de dimension 33x33x80 nm ³ issu d'une reconstruction 3D de l'échantillon C750 représentant en rouge le silicium et en noir les atomes de phosphore.....	189
Figure 4.11 : Cartographies 3D des atomes de silicium et de phosphore des échantillons C775 (a) et C800 (b) obtenues à partir des volume analysés (respectivement 33x33x112 nm ³ et 33x33x69 nm ³).	190
Figure 4.12 : Distribution de fréquence du diamètre des ncSi des échantillons C775 et C800.	191
Figure 4.13 : Coupes transversales des cartographies 3D des atomes de silicium (rouge) et phosphore (noir) des analyses réalisées sur les échantillons C775 (a) et C800 (b) de dimensions respectives 32x32x2 nm ³ et 36x36x2 nm ³ . Distributions de distances aux premiers voisins associés aux échantillons C775 (c) et C800 (d).	192
Figure 4.14 : Profils d'érosions de l'ensemble des nanocristaux de silicium des échantillons C775 (a) et C800 (b).....	193
Figure 4.15 : Concentration de P dans SiO _x et dans les ncSi en fonction de la température de cellule (a). Diamètre moyen des ncSi en coefficient de diffusion du silicium en fonction de la température de cellule (b).....	195
Figure 4.16 : Cartographies EELS des atomes de silicium dans les échantillons multicouches SiO _x /SiO ₂ :P élaborés à des températures de cellules de 625°C et 800°C (C800).....	196
Figure 4.17 : Concentration en P dans les ncSi et densité des ncSi en fonction de leur diamètre moyen dans les échantillons C700, C775 et C800.	197
Figure 4.18 : Concentration en phosphore des nanocristaux de silicium des échantillons C775 et C800 en fonction de leur diamètre.	198
Figure 4.19 : Spectres de photoluminescence normalisés mesurés à 300K sur les échantillons multicouches SiO ₂ /SiO _x dopés au phosphore de la série C (a) et courbes de l'énergie (bleu) et de l'intensité (rouge) maximales de photoluminescence en fonction de la température de cellule de GaP utilisée lors de l'élaboration (b). Tiré de [184].	200
Figure 4.20 : Schéma représentant la structure des échantillons de la série D.....	201
Figure 4.21 : Cartographie 3D des atomes de silicium, d'oxygène et de phosphore (a) et profil de composition correspondant calculé dans le volume (b) à partir des résultats obtenus de l'analyse en sonde atomique tomographique de l'échantillon D780. Le volume analysé a pour dimensions 37x36x182 nm ³	202
Figure 4.22 : Spectres de masse des couches de SiO ₂ et SiO _x (b) obtenus à partir du volume analysé en SAT de l'échantillon D780.....	203
Figure 4.23 : Cartographie 3D de la distribution atomique des ncSi (en rouge), de l'oxygène (en vert) et du phosphore (en noir) d'une coupe transversale de dimensions 35x35x2 nm ³ (a)	

et profil d'érosion de l'ensemble des ncSi (b) obtenus à partir de l'analyse en sonde atomique tomographique de l'échantillon D780.....	204
Figure 4.24 : Distribution de diamètre des ncSi de l'échantillon D780.....	205
Figure 4.25 : (a) Concentration en P et diamètre moyen des ncSi par couche de SiO _x . (b) Concentration en phosphore de chaque ncSi en fonction de son diamètre mesuré à partir de l'analyse en SAT de l'échantillon D780.	206
Figure 4.26 : Cartographies 3D de coupes transversales obtenues à partir de la distribution spatiale des atomes de silicium (en rouge), d'oxygène (en vert) et de phosphore (en noir) des analyses en SAT des échantillons D800 (a) et D820 (b). Graphique de la concentration en phosphore en fonction du diamètre des ncSi des échantillons D800 et D820.	207
Figure 4.27 : Cartographies EELS des atomes de silicium et de phosphore dans les échantillons D780 et D820.....	208
Figure 4.28 : (a) Concentration en P dans les ncSi et coefficient de diffusion du Si en fonction de la température de cellule. (b) Diamètre moyen et densité des ncSi en fonction de leur concentration en P dans les échantillons de la série D.	210
Figure 4.29 : Spectres d'absorption infrarouge des échantillons D780, D800 et D820.....	212

Figure a.1.1 : Reconstruction 3D des atomes de Si des volumes analysés avec mise en évidence des ncSi.	223
Figure a.1.2 : Distribution du diamètre des ncSi des échantillons C0 à C800.	224
Figure a.1.3 : Profils de concentrations calculés dans les volumes analysés en SAT des échantillons C0 à C800.	225
Figure a.1.4 : Diamètre moyen des ncSi par couche dans les volumes analysés des échantillons C0 à C750.	226
Figure a.2.1 : Concentration en phosphore des ncSi par couche dans le volume analysé de l'échantillon D780.....	228
Figure a.2.2 : Diamètre des ncSi par couche dans le volume analysé de l'échantillon D780.....	228

Liste des tables

Table 2.1 : Tableau récapitulatif des échantillons étudiés pour l'hyperdopage optique à l'erbium.	117
Table 2.2 : Tableau récapitulatif des échantillons étudiés dans le cadre du dopage au phosphore.	117
Table 3.1 : Nomenclature des échantillons de silice hyperdopée en Er en fonction de la concentration d'Er et du recuit.	121
Table 3.2 : Tableau des transitions électroniques observées dans les échantillons recuits et non recuit de la série A.	130
Table 3.3 : Tableau des transitions électroniques observées dans les échantillons recuits et non recuit de la série B.	136
Table 3.4 : Compositions atomiques de Si, O et Er des couches minces de SiO _x dopées Er mesurés sur les échantillons non recuits des séries A et B.	147
Table 4.1 : Tableau récapitulatif des températures de cellules des échantillons de la série C dont les épaisseurs des couches sont 2,5 nm - SiO _x :P / 5 nm - SiO ₂ :P.	179
Table 4.2 : Tableau récapitulatif des températures de cellules des échantillons de la série D.	201
Table a.1 : Tableau récapitulatif des données calculées à partir des volumes analysés en SAT sur les échantillons de la série C.	223
Table a.2 : Tableau récapitulatif des données calculées à partir des volumes analysés des échantillons de la série D.	227

Liste des abréviations

AD – As Deposit (Après Dépôt)

BF – Bright Field (Champ Clair)

CL – Cathodoluminescence

CIMAP – Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique

CTA – Classic Treatment Annealing (Traitement de Recuit Classique)

DF – Dark Field (Champ Sombre)

EDX – Energy Dispersive X-ray (Spectroscopie de Rayons X à dispersion d'énergie)

EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy (Spectroscopie en perte d'énergie d'électron)

EFTEM – Energy Filtered TEM (MET à Energie Filtrée)

Er – Erbium

HAADF – High Angle Annular Dark Field (Imagerie annulaire grand angle en champ sombre)

HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy (MET Haute Résolution)

IJL – Institut Jean Lamour

MEB – Microscope Electronique à Balayage

MET – Microscope Electronique en Transmission

ncSi – Nanocristaux de Silicium

P – Phosphore

PL – Photoluminescence

SAED – Selected Area Electron Diffraction (Diffraction des électrons à sélection d'aire)

SAT – Sonde Atomique Tomographique

SEM FIB – Scanning Electron Microscopy Focused Ion Beam (Microscope Electronique à Balayage associé à un Faisceau d'Ions Focalisé)

STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy (MET en mode Balayage)

RTA – Rapid Treatment Annealing (Traitement de Recuit Rapide)

TR – Terre Rare

Introduction

Le silicium présente plusieurs avantages qui en font un matériau clé dans l'industrie de la microélectronique. En effet, ce dernier, en plus d'être peu coûteux, abondant et facile à manipuler, possède également de nombreuses propriétés physiques intéressantes notamment pour les domaines de la micro-électronique et de l'optique. Ainsi, nous retrouvons le silicium dans des technologies telles que les transistors, les processeurs, les circuits intégrés, les cellules photovoltaïques ou encore dans les matériaux magnétocaloriques pour la réfrigération. Cependant, à l'état massif, le silicium est un semi-conducteur à bande interdite indirecte, ce qui en fait un mauvais émetteur de photons limitant ainsi son développement pour des applications optiques. Mais, cette propriété intrinsèque peut être modifiée ou contournée en innovant ou en améliorant les technologies basées sur le silicium.

En effet, lorsque le silicium est réduit à l'échelle nanométrique, ces propriétés fonctionnelles évoluent. Il est possible de modifier la nature de sa bande interdite indirecte, pour laquelle la recombinaison électron-trou nécessite l'assistance d'un phonon, à une bande interdite quasi-directe permettant cette recombinaison de manière directe avec l'émission d'un photon. Le contrôle de la nature de sa bande interdite, via le contrôle de la dimension, permet d'avoir accès à de nouvelles applications, notamment dans le domaine des dispositifs optiques.

D'autres recherches ont également montré qu'il est possible de modifier ou d'améliorer les propriétés électriques du silicium en modifiant le nombre de porteurs de charges par des dopants de type N ou P et optiques en introduisant des impuretés d'ions de terre rare.

Ainsi, pour permettre ces avancées, il est nécessaire d'appréhender l'ensemble des paramètres pouvant affecter les propriétés du matériau dopé tel que l'environnement local des impuretés introduites dans le matériau mais également leur répartition et les mécanismes à l'origine de leurs nouvelles propriétés physiques. C'est donc dans ce contexte que nous avons choisi d'orienter cette thèse vers deux axes de recherche : l'étude du dopage optique à l'erbium et l'étude du dopage électronique au phosphore.

La première étude vise à améliorer la luminescence de la silice dopée aux ions de terre-rare l'erbium et à en comprendre les mécanismes ayant conduit à ces émissions. Notre choix s'est porté sur l'ion Erbium, en particulier en raison de son émission lumineuse à 1,54 μm utilisée dans le domaine des télécommunications par fibre optique. La seconde étude vise quant à elle à étudier des structures en multicouches de silice dopées au phosphore afin d'appréhender les mécanismes de diffusion du phosphore au sein de ces différentes couches ainsi que de croissance des nanocristaux de silicium. L'utilisation de multicouches trouve son intérêt dans la croissance et le contrôle de la taille des nanoparticules. En effet, les couches de silice agissant comme barrière de diffusion, elles permettent de limiter la croissance des ncSi au sein des couches de SiO_x . Par ailleurs, les couches minces étant des matériaux prometteurs dont la taille est optimale pour la fabrication de composants optoélectroniques, ce sera le type de matériau privilégié dans le cadre de ce travail. Dans les deux cas, il s'agit d'identifier à l'échelle atomique la localisation des dopants, d'identifier les phases formées le cas échéant, et d'appréhender la nanostructure formée après la phase de d'élaboration et de recuit. Il s'agit également de déterminer et d'optimiser les paramètres d'élaboration ayant une influence sur la luminescence mais surtout de réussir à corrélérer les caractéristiques liées à la nanostructure des matériaux avec les propriétés optiques obtenues. L'objectif est ainsi de comprendre les mécanismes de croissance, de dopage et d'activation des dopants pour optimiser et/ou contrôler l'émission de lumière afin d'optimiser les nouvelles technologies liées à l'optoélectronique.

Pour répondre à cette problématique, ce travail s'organise en quatre chapitres. Le premier chapitre présente les propriétés et les évolutions des structures du silicium massif vers le silicium nanostructuré, ainsi que l'intérêt du dopage et du choix du type de dopant. Nous nous intéresserons en particulier au dopage 'optique' aux ions erbium et 'électronique' avec des impuretés de Phosphore dans des multicouches de type $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ ainsi qu'à leurs propriétés structurales et optiques.

Le second chapitre exposera les méthodes expérimentales utilisées au cours de ces travaux. Ainsi, nous présenterons dans un premier temps les techniques d'élaboration utilisées pour fabriquer les échantillons. Puis, dans un second temps, nous présenterons les méthodes utilisées pour préparer les échantillons à analyser et les techniques d'analyses que sont la sonde atomique tomographique et la microscopie électronique en transmission que nous avons utilisées. Le traitement des données des expériences de sonde atomique est également détaillé.

Enfin, nous présenterons les techniques d'analyse des propriétés optiques que sont la cathodo- et la photo-luminescence.

Le troisième chapitre de ce manuscrit se concentre sur l'étude de couches minces de silice dopés aux ions erbium. Par le biais d'analyses à l'échelle atomique sur la localisation et la quantification des dopants et les phases formées, nous essayerons de comprendre les mécanismes de diffusion de l'erbium dans la silice pouvant conduire à la formation de silicates d'Er à la fois chimiquement mais également cristallographiquement. Nous procéderons à l'étude des propriétés optiques par cathodoluminescence et photoluminescence, qui seront corrélées à la nanostructure.

Le quatrième et dernier chapitre, présentera quant à lui les résultats obtenus au cours de cette thèse sur l'étude de nanocristaux de Si (ncSi) dopés au phosphore. Nous allons notamment focaliser notre étude sur l'influence de la concentration en P initialement introduite sur la croissance des ncSi et leurs dopages. Nous allons particulièrement porter notre étude sur la localisation précise des atomes de phosphore durant le recuit thermique servant à la croissance des ncSi. Nous allons également étudier l'influence de l'épaisseur des couches de SiO_x sur la croissance des ncSi afin d'appréhender l'influence du diamètre des nanocristaux sur la concentration d'impuretés introduites. Enfin, nous corrélerons nos observations sur la nanostructuration avec les propriétés optiques. Pour cela, nous allons étudier deux séries de couches minces élaborées sous forme de multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ dont les paramètres tels que la quantité de dopant introduite ou la taille des couches diffèrent.

Enfin, la conclusion permettra de mettre en avant les résultats obtenus au cours de cette thèse dans le cadre du dopage à l'erbium ainsi que celui au phosphore dans les matrices de silice pour l'optimisation des paramètres d'élaboration de matériaux dédiés à l'optoélectronique. En considérant ces résultats, nous pourrions également discuter des perspectives de travail à apporter pour la poursuite de ces études.

Chapitre 1 : Dopage de couches minces nanostructurées à base de silicium

1. Les nanoparticules de silicium.....	29
1.1 Intérêt du silicium nanocristallin	29
1.1.1 Du massif à l'échelle nanométrique	30
1.1.2 Applications	35
1.2 Formation des nanoparticules	38
1.2.1 Mécanismes de formation et de croissance des nanoparticules de silicium.....	38
1.2.2 Méthodes d'élaborations des nanoparticules de silicium	42
2. Le dopage des nanoparticules.....	44
2.1 Dopage électronique	44
2.2 Localisation des dopants	50
2.3 Dopage optique	54
3. Le dopage à l'erbium.....	59
3.1 Généralités sur l'erbium.....	60
3.1.1 Niveaux, interactions et transferts d'énergie.....	60
3.1.2 Applications du dopage à l'erbium	63
3.2 Les ions erbium dans une matrice de silice	65
3.3 Les silicates d'erbium	68
3.4 La cristallographie des silicates d'erbium.....	70
3.4.1 Structures polymorphiques $\text{Er}_2\text{O}_3 - 2(\text{SiO}_2)$	70
3.4.2 Structures contenant le groupement isolé SiO_4	73
3.4.3 Changement de phase B- \rightarrow C- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	74
4. Conclusion et objectifs sur l'étude du dopage.....	75

La maîtrise de la microstructure et le contrôle précis des propriétés optiques et électriques du silicium ont permis de le rendre indispensable dans des domaines tels que l'optoélectronique, la microélectronique ou encore la photonique. Se basant sur l'excellente maîtrise de sa technologie, l'utilisation de silicium nanostructuré - c'est-à-dire sous forme de nanoparticules - dopé a également permis d'améliorer ou de modifier ses propriétés optiques et électriques. Ce dopage peut se présenter sous deux formes différentes : soit de type N ou P (couramment appelé dopage électrique), soit à partir d'ions de terres rares (dopage optique). Les dopages de type N et P s'effectuent avec d'éléments tels que le bore, l'arsenic ou encore le phosphore tandis que le dopage aux terres rares s'effectue à partir d'éléments tels que le praséodyme, le cérium ou encore l'erbium.

Ainsi, le contrôle des différents paramètres qui influencent les propriétés physiques de ces nouveaux matériaux, afin de les rendre plus performants, est le nouveau défi à relever. Ces paramètres sont en particulier la réduction et le contrôle de la taille des nanoparticules de silicium, le contrôle et l'optimisation de la quantité et de la position des dopants introduits dans le matériau.

Nous allons consacrer ce premier chapitre à la présentation et l'étude des systèmes semi-conducteurs à base de silicium, à l'influence de la réduction de taille à l'échelle nanométrique sur les propriétés physiques ainsi qu'aux effets du dopage. Pour cela, nous allons dans un premier temps décrire l'intérêt que présente le passage de l'état massif à l'échelle nanométrique du silicium et ses différentes applications ainsi que les propriétés optiques et électriques des nanoparticules. Ensuite, nous décrirons les méthodes employées pour former les nanocristaux de silicium (ncSi) avant de considérer les deux types de dopage que sont le dopage optique et électronique sur ces systèmes et plus particulièrement la localisation des dopants dans ces matériaux. Enfin, nous terminerons par la description des silicates d'erbium en passant par leur formation, leur intérêt dans les semi-conducteurs, ainsi que leurs caractéristiques.

1. Les nanoparticules de silicium

De par son abondance naturelle, son faible coût et l'excellente maîtrise de la technologie, le silicium est devenu un élément incontournable dans le domaine de la microélectronique. Néanmoins, les limites de ses propriétés, telles que son gap indirect, lorsqu'il est utilisé à l'état massif ont poussé la recherche vers l'étude de ses propriétés lorsqu'il est dimensionné à l'échelle nanométrique. Ainsi, pour des dimensions structurales typiquement inférieures à 10 nm, le silicium présente une structure de bande différente de celle de l'état massif et voit le comportement de ses paires électrons-trous modifié. Ceci rend possible son utilisation dans de nouvelles technologies et applications.

Cette partie sera dédiée à l'intérêt de l'utilisation des nanocristaux de Silicium (ncSi) en présentant les différences déterminantes lors du passage du silicium massif au silicium nanostructuré ainsi que ses différentes applications sous cette dernière forme. Nous présenterons également les propriétés optique et électrique de ces nanoparticules ainsi que leur mécanisme de formation.

1.1 Intérêt du silicium nanocristallin

Lorsque nous réduisons considérablement la taille d'un matériau semi-conducteurs, les porteurs de charge se retrouvent confinés induisant une modification de ses propriétés électroniques [1]. Il est possible de confiner les porteurs de charges en une dimension (nanofil), deux dimensions (couche mince nanométrique) ou trois dimensions (nanoparticules). Ainsi, pour obtenir un confinement dans des boîtes quantiques et donc une discrétisation des niveaux d'énergies, il faut privilégier les matériaux sous forme de nanoparticules. En effet, nous verrons dans cette partie que sous cette forme, la taille des particules est suffisamment réduite afin que les niveaux d'énergie soient discrets et permettent une meilleure recombinaison des paires électron trou. Par ailleurs, nous verrons par la suite qu'il existe différentes techniques d'élaboration permettant d'obtenir des matériaux à base de ncSi transposable à grande échelle pour les différentes industries.

1.1.1 Du massif à l'échelle nanométrique

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont les bandes de valence et de conduction sont séparées par une bande interdite dite 'gap'. La largeur énergétique, E_g , de cette bande interdite rend le passage d'une bande à l'autre inaccessible aux électrons lorsque la température est nulle ($T=0K$). Toutefois à température non nulle, sous l'effet de l'agitation thermique, le passage est possible. Il existe deux types de semi-conducteurs : ceux à gap direct tel que l'Arséniure de Gallium (GaAs) par exemple et ceux à gap indirect dont fait partie le silicium. La figure 1.1 montre la structure de bande de ces deux catégories de semi-conducteurs, à savoir à gap direct (figure 1.1.a) et à gap indirect (figure 1.1.b) dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} .

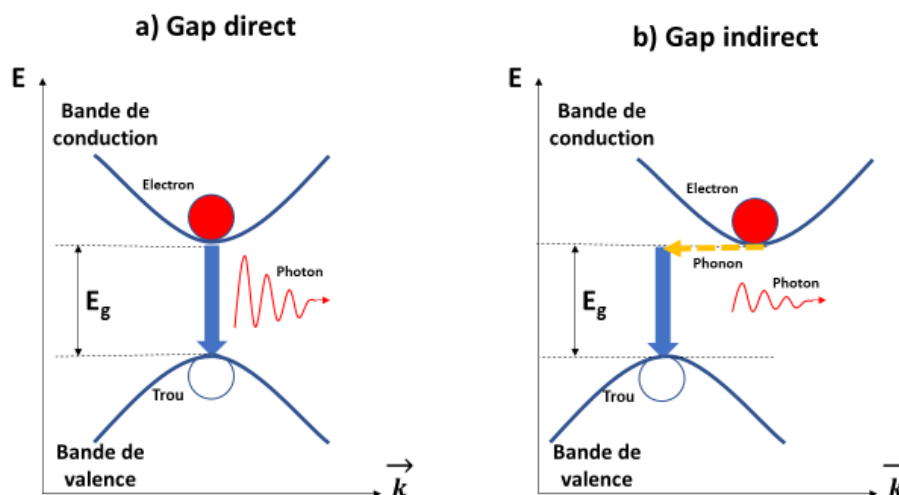


Figure 1.1 : Schéma représentant la structure de bande d'un semi-conducteur à gap direct (a) et indirect (b) dans l'espace \vec{k} .

Dans le cas des semi-conducteurs à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent sur le même axe de vecteur d'onde \vec{k} (figure 1.1.a), ce qui signifie que lorsque qu'il y a recombinaison d'une paire électron-trou par interaction Coulombienne, la quantité de mouvement reste inchangée et conduit à l'émission d'un photon dont l'énergie est égale à l'énergie de la bande interdite E_g et de longueur d'onde

$\lambda = hc/E_g$. En revanche, dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect (figure 1.1.b), les minimum et maximum des bandes respectivement de conduction et de valence ne sont pas situés en face l'une de l'autre selon l'axe de vecteur d'onde \vec{k} . Ainsi, la conservation de la quantité de mouvement lors de la recombinaison d'une paire électron-trou a lieu avec l'assistance d'un phonon. Par conséquent, en compétition avec les recombinaisons non radiatives à cause de son temps de vie plus long, la probabilité d'obtention d'une transition radiative dans les matériaux tels que le silicium est fortement diminuée. Le rendement de son émission de lumière est alors très faible à l'état massif et donc peu intéressant pour des technologies nécessitant un bon rendement de conversion. Il est environ 10^5 fois plus faible que pour les semi-conducteurs à gap direct.

Afin d'augmenter le rendement d'émission de lumière du silicium, il existe deux approches : la première consiste à diminuer les recombinaisons non radiatives et la seconde à augmenter les recombinaisons radiatives. Pour satisfaire à la première approche, le matériau doit avoir le moins de défaut possible pour minimiser le processus de recombinaison extrinsèque en utilisant du silicium pur dont la surface est totalement passivée mais également une faible densité de paire électron-trou pour limiter l'effet Auger. La seconde approche est quant à elle satisfaite par la réduction de la taille du silicium à l'échelle nanométrique qui permet également de diminuer les recombinaisons non radiatives. En effet, Canham [2] a montré en 1990 que l'utilisation de silicium poreux permet désormais de considérer le silicium comme émetteur de lumière. En anodisant une plaquette de silicium, Canham obtient des filaments nanométriques de silicium pur dont la surface est recouverte de silice SiO_2 et séparés par des pores. Les premières mesures de luminescence obtenues sur ces échantillons par Canham montrent une émission dans la gamme du rouge à température ambiante sous l'effet d'un rayonnement UV. Par la suite, il démontre qu'il existe un lien entre la taille des pores – elle-même liée au temps d'anodisation – et la longueur d'onde de luminescence. En effet, nous pouvons constater sur la figure 1.2, qui représente les spectres de photoluminescence en fonction du temps d'anodisation, que plus ce temps est long et donc que plus le silicium est réduit à des dimensions nanométriques, plus le pic de photoluminescence est intense et se décale vers les faibles longueurs d'onde.

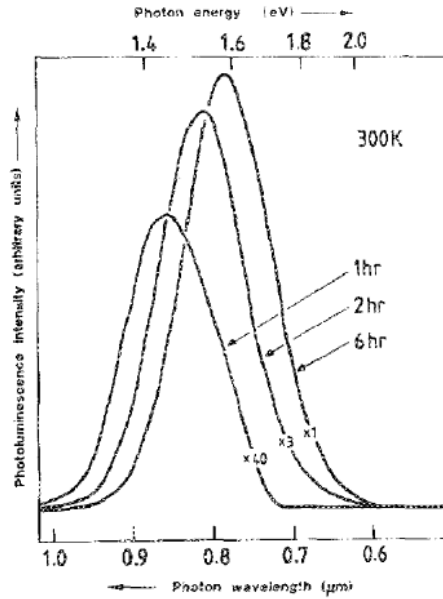


Figure 1.2 : Spectres de photoluminescence du silicium poreux en fonction de son temps d'anodisation. Tiré de [2].

Ce phénomène, appelé blue-shift, s'explique par la réduction des dimensions du semi-conducteur jusqu'à atteindre une taille inférieure au rayon de Bohr de l'exciton (environ 4,9 nm dans le cas du silicium [3]), laissant apparaître des effets de confinement quantique. Lorsqu'une paire électron-trou se recombine dans une nanostructure de dimension inférieure au rayon de Bohr de l'exciton, on dit qu'elle est confinée et ses propriétés de conduction ainsi que son énergie de gap sont modifiées, conférant ainsi au matériau des propriétés semblables aux semi-conducteurs à gap direct. Le principe d'incertitude d'Heisenberg $\Delta x \Delta k \geq \frac{\hbar}{2}$ selon lequel la diminution de l'incertitude sur la position Δx due au confinement dans l'espace entraîne une augmentation de l'incertitude sur le vecteur d'onde Δk , décrit très bien ce phénomène. Nous observons alors un étalement des bandes de conduction et de valence, favorisant la recombinaison des paires électron-trou sans l'assistance de phonons.

La figure 1.3 montre la structure de bande d'un semi-conducteur à gap indirect à l'état massif (figure 1.3.a) et à l'état nanostructuré (figure 1.3.b). Nous pouvons voir que l'élargissement des fonctions d'onde a permis d'obtenir une recombinaison « quasi-directe » des paires et donc l'augmentation de la probabilité d'émission de photons.

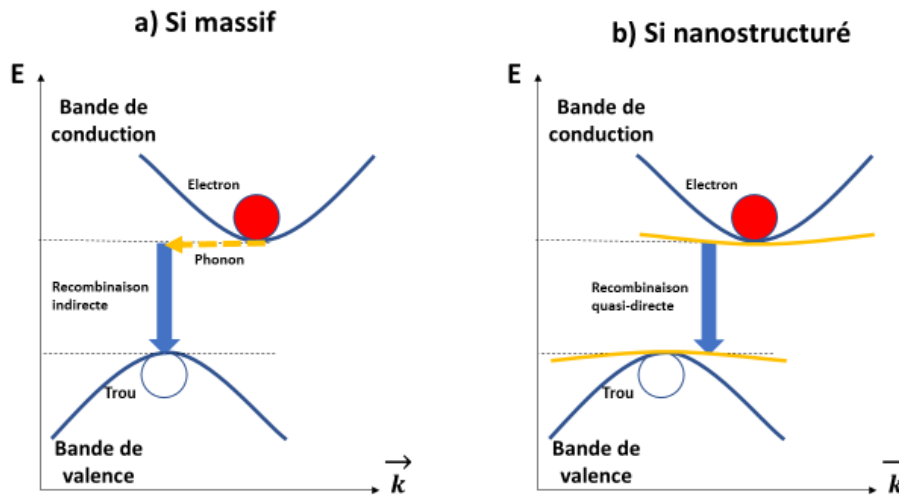


Figure 1.3 : Structures de bande du silicium massif (a) et effet du confinement quantique la structure de bande du silicium nanostructuré (b).

L'énergie du gap dans le cas des nanoparticules sphérique peut alors s'écrire :

$$E_{gap} = E_{gap}^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1.1)$$

Où E_{gap}^{massif} est l'énergie du gap du matériau à l'état massif, \hbar la constante de Planck réduite, R le rayon de la nanoparticule, m_e^* la masse effective des électrons et m_h^* la masse effective des trous. Ce modèle rend également compte de l'augmentation de la largeur de la bande interdite avec la diminution du rayon des nanoparticules [4], responsable du décalage vers le bleu des émissions de luminescence.

Afin de mieux contrôler les effets de confinement quantique, notamment par un contrôle précis de la taille, l'utilisation de structures de type multicouches $\text{SiO}_2 / \text{SiO}$ a été largement déployée. La figure 1.4 montre un spectre de photoluminescence en fonction de la taille de la couche de SiO et donc indirectement en fonction de la taille des nanoparticules. Nous observons que l'énergie de photoluminescence augmente vers les hautes énergies au fur et à mesure que la taille des nanoparticules diminue. En effet, pour des ncSi de 6 nm, le photon émis a une énergie d'environ 1,45 eV et se situe dans le proche infrarouge tandis que les ncSi

de 2 nm émettent dans le domaine du visible à environ 1,68 eV. Notons que l'allure de type Gaussienne des spectres peut s'expliquer par le processus d'émission des nanoparticules mais également par la distribution de la taille des ncSi dans les différents échantillons.

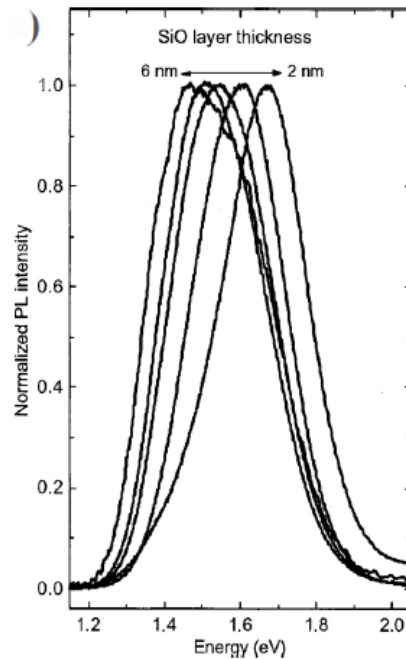


Figure 1.4: Spectres de photoluminescence normalisés pour différentes épaisseurs de couches de SiO Tiré de [5].

Par ailleurs, d'autres éléments sont à prendre en compte lors de la recombinaison d'une paire électron-trou tels que la taille des ncSi ou l'état de surface. En effet, lorsque la taille des ncSi est inférieure à 2 nm, l'état de surface des nanoparticules peut conduire à une émission de photons d'énergie différente [6,7]. Par exemple, la présence de liaisons pendantes à l'interface ncSi/matrice de silice empêche la recombinaison des paires en piégeant les électrons dont la conséquence est l'extinction du signal de luminescence. L'une des solutions la plus utilisée pour contrer ce mécanisme néfaste à l'émission de lumière consiste à effectuer une passivation pour lier chaque liaison à un atome d'hydrogène par exemple et donc accroître l'émission de luminescence [8,9].

Différentes études ayant montré que ce type de structure en multicouche est le plus prometteur du point de vue du rendement pour les systèmes optiques [10–12], il est important

de tenir compte à la fois de l'état de surface des ncSi mais également de contrôler leur taille et longueur d'onde d'émission afin d'obtenir un matériau dont l'émission de luminescence est la plus intense possible.

1.1.2 Applications

Le développement de matériau semi-conducteurs et particulièrement le silicium nanocristallin a dans un premier temps été destiné au photovoltaïque afin de produire de l'électricité à partir de l'énergie émise par le soleil. Néanmoins, les premières générations, trop coûteuses et pas assez rentables ont été un frein à sa démocratisation. Ainsi, les dernières générations de cellules solaires ont pour but d'augmenter le rendement en absorbant une plus large gamme du spectre d'émission du soleil. C'est alors que des cellules tandems entièrement en silicium et constituées de différents étages composés de silicium massif, de silicium cristallin ou de ncSi dont les photons absorbés ont une énergie qui va de 1,1 à 1,7 eV permettent d'absorber plus de photons et donc d'accroître l'énergie produite par la conversion photovoltaïque [13–15]. En effet, comme l'illustre la représentation schématique de la figure 1.5.a, lorsque la cellule est soumise au rayonnement solaire, les photons dont l'énergie est supérieure à 1,7 eV vont être absorbés par le premier étage de ncSi. Pour une énergie de photon supérieure à 1,5 eV, les photons sont absorbés par la seconde couche de ncSi. Enfin les photons dont l'énergie est supérieure à 1,1 eV et qui n'ont pas été absorbé par les couches supérieures, vont être absorbés par la partie composée de silicium massif. Ce procédé permet, comme nous pouvons le voir figure 1.5.b, d'absorber une plus large gamme d'énergie émise par le soleil par rapport à une cellule solaire classique en silicium massif et donc d'avoir un meilleur rendement.

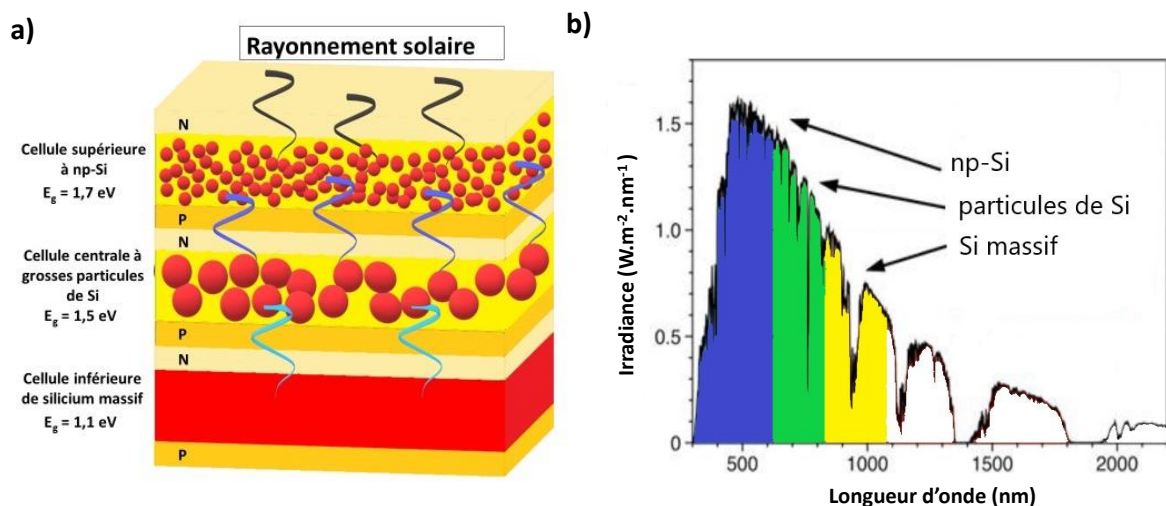


Figure 1.5 : Schéma d'une cellule tandem « tout silicium » à trois jonctions (a) et spectre solaire comparant les gammes d'énergies absorbées par les cellules tandem et les cellules classiques en silicium massif (b) [13].

D'autres grandes applications concernent l'industrie de la microélectronique et notamment l'emploi de transistors MOS pour le stockage de données. En effet, les avancées technologiques ont permis à la fois d'augmenter les performances de ce type de système tout en réduisant fortement leur taille. Ainsi, tel que l'avait prédit la loi de Moore, les avancées technologiques ont permis d'intégrer des millions de transistors dans des puces dont les dimensions d'une seule grille de transistor n'excèdent pas les 20 nanomètres. En particulier, l'emploi de nanocristaux de silicium (ncSi) dans les transistors utilisés pour les mémoires de type flash a permis non seulement de réduire l'épaisseur de l'oxyde mais également de limiter les fuites et donc la perte de donnée induite par l'utilisation d'une couche continue de silicium lorsqu'un défaut apparaissait dans l'oxyde tunnel [16]. En effet, comme nous pouvons le voir dans la figure 1.6, les ncSi étant isolés les uns par rapport aux autres, lorsqu'une fuite se crée dans l'oxyde tunnel, seul le ncSi correspondant va se décharger et les autres ncSi conserveront l'information. Cette technologie conduit donc à la fois à la réduction de la taille de l'oxyde tunnel mais également à une meilleure conservation des données due à la diminution de l'impact des défauts dans ce dernier.

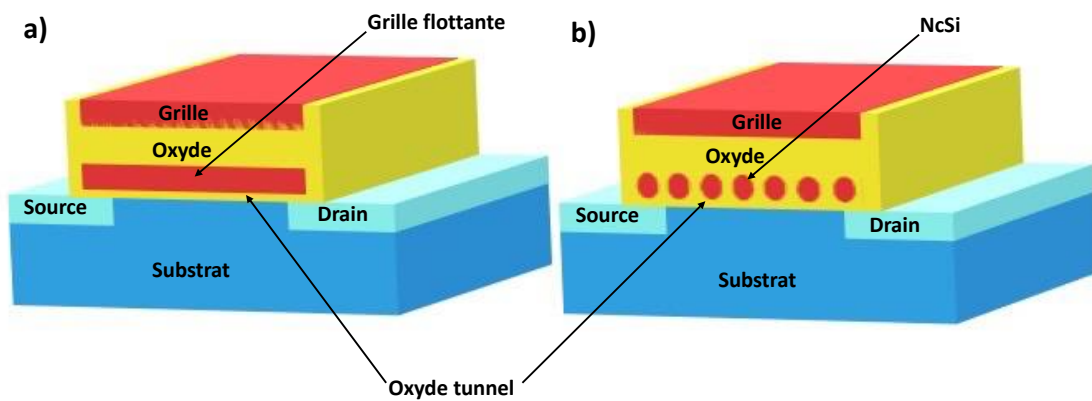


Figure 1.6 : Schéma comparatif d'une mémoire flash composée d'une grille de silicium continue (a) et d'une grille de nanoparticules de silicium.

Comme nous l'avons vu précédemment, le silicium était considéré comme un mauvais élément pour les applications optiques à cause de son gap indirect. Ainsi, le passage du silicium massif au silicium cristallin nanostructuré a permis de s'affranchir des problèmes liés à la nécessité d'avoir l'assistance d'un photon pour les recombinaisons de paires électron-trou. Cela a également permis d'élargir le gap grâce aux effets de confinement quantique [17], ouvrant ainsi les possibilités d'utilisation de la luminescence du silicium. L'une des autres pistes de l'utilisation du silicium dans le domaine de l'optique concerne le dopage de matrices de silice avec des éléments optiquement actifs tels que l'erbium ou le cérium afin d'élargir le spectre d'émission dans une gamme permettant leur utilisation en fibre optique. En effet, les télécommunications en fibre optique, dont la matrice est généralement en silice, nécessitent des longueurs d'onde d'émission de l'ordre de 1,5 micromètre. Ainsi, ces atomes optiquement actifs vont émettre de la lumière par excitation indirecte due au transfert d'énergie des nanoparticules vers les dopants.

En conclusion, les ncSi trouvent un intérêt dans le domaine de l'optoélectronique car ils peuvent non seulement émettre de la lumière mais ils permettent également de moduler cette émission en contrôlant la largeur de la bande interdite via le contrôle de la taille des nanoparticules. En effet, nous avons vu précédemment que lorsque la taille des nanoparticules est réduite, cela permet d'augmenter non seulement le taux de recombinaisons radiatives mais également de déplacer l'émission dans le domaine du visible ou encore d'obtenir un signal de photoluminescence dans le domaine de l'infrarouge, lorsque les ncSi ont un diamètre inférieur

à 6nm. Alors que la réduction de taille des ncSi a permis de développer de nouvelles propriétés électriques et optiques des nanoparticules, leur dopage permet quant à lui de les améliorer encore considérablement et d'élargir le champ des applications, notamment dans le domaine de l'optique.

1.2 Formation des nanoparticules

Nous avons vu précédemment que les dimensions des nanoparticules sont des paramètres qui agissent directement sur les propriétés optiques et électriques du silicium à l'échelle nanométrique. La connaissance des mécanismes de formation et de croissance de ces dernières est donc indispensable pour le développement des matériaux et la maîtrise des propriétés physiques pour les différentes applications. Ainsi, le contrôle de la taille des nanoparticules passe par la maîtrise des différents paramètres qui influent sur la formation des ncSi lors de l'élaboration tels que la méthode de fabrication ou encore le recuit. Par exemple, les premières observations de luminescence dans du silicium nanostructuré ont été faites à partir d'échantillons élaborés par attaque électrochimique [2], donnant lieu à la fabrication du silicium poreux comme nous l'avions vu dans la section précédente. Cependant, malgré l'amélioration des propriétés optiques due à la nanostructuration, sa faible stabilité à la fois chimique et mécanique a empêché son développement dans les technologies utilisant du silicium [2,18,19]. Ainsi, les enjeux de la fabrication des ncSi sont non seulement de maîtriser leurs caractéristiques mais également que les procédés utilisés soient compatibles avec les techniques employées dans l'industrie microélectronique.

1.2.1 Mécanismes de formation et de croissance des nanoparticules de silicium

Il existe différentes approches pour fabriquer des ncSi. La première consiste à partir du silicium massif pour en réduire sa taille jusqu'à obtention de particules de taille nanométrique [20,21]. Cette approche, dite « top-down », est par exemple celle utilisée par Svrcek et ses collaborateurs lorsqu'ils procèdent au broyage mécanique de cristaux de silicium jusqu'à l'obtention de ncSi dont les dimensions – de 2 à 5 nm en moyenne – satisfont aux exigences du confinement quantique [21]. Néanmoins, bien que facilement adaptable à l'industrie, cette

technique ne permet pas de contrôler réellement la taille des ncSi qui présentent une forte dispersion pouvant nuire aux propriétés optoélectroniques de ces matériaux. La seconde approche – qui est également la plus répandue – consiste à profiter de l’instabilité de la silice non stœchiométrique en dessous de 1687 K pour former, par séparation de phase et précipitation lors du recuit, des ncSi [22–24].

De par sa nature isolante et sa transparence dans le domaine du visible, dû à son grand gap de 9,1 eV, la silice SiO₂ est considérée comme une bonne matrice pour contenir les ncSi sans altérer leurs propriétés optoélectroniques. Ainsi, pour élaborer des ncSi, il suffit de réaliser dans un premier temps un dépôt de silice non stœchiométrique et enrichie en silicium de type SiO_x (avec x<2) en couche mince. Puis dans un second temps, il faut procéder à un recuit qui va engendrer la séparation de phase. En effet, comme le montre le diagramme de phase du système binaire Si-O présenté sur la figure 1.7, et établi par Schnurre et ses collaborateurs [24], pour une fraction molaire d’oxygène inférieure à environ 0,67, la silice sous stœchiométrique SiO_x n’étant pas thermodynamiquement stable, va se décomposer en deux phases, à savoir la cristobalite SiO₂ (forme allotropique de la silice) et le Si pur selon l’équation suivante :

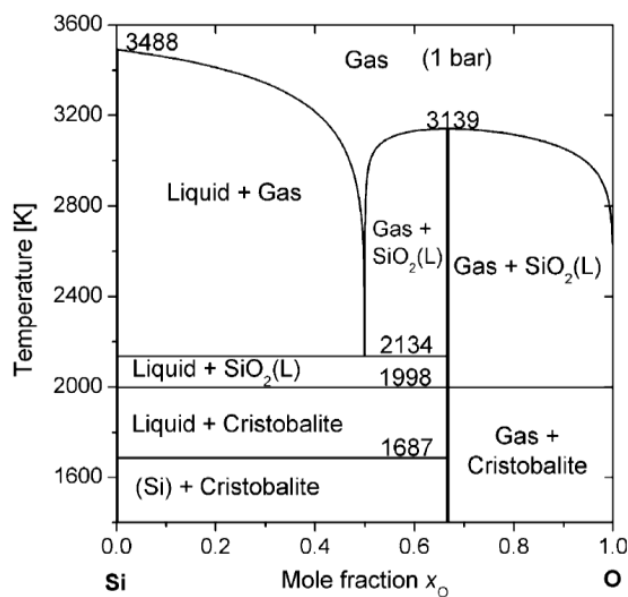
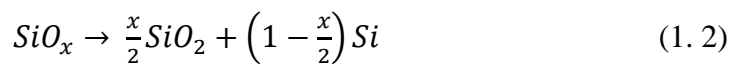


Figure 1.7 : Diagramme de phase du système binaire Si-O. Tiré de [24].

Comme nous venons de le voir, le recuit à haute température provoque la diffusion et la précipitation des atomes de silicium, qui, en s'agglomérant vont former dans un premier temps des germes dans la couche, initialement homogène. Durant le recuit, les particules de silicium vont croître jusqu'à la consommation de la totalité de la sursaturation en silicium, c'est l'étape de croissance. Une fois cette étape terminée, la couche mince est composée de nanoparticules de silicium pure et de silice amorphe pure. Les particules vont désormais augmenter de volume par coalescence où les plus petites particules vont se dissoudre au profit de la croissance des plus grosses par le mécanisme de maturation d'Ostwald. Lorsque nous avons dans l'échantillon une sursaturation en silicium très élevée, un autre type de processus peut avoir lieu lors du recuit : la décomposition spinodale. Ce mécanisme consiste en la minimisation de l'énergie du système par sa séparation en deux phases interconnectées [25,26]. La figure 1.8.a représente schématiquement le processus de formation de ces ncSi par croissance-coalescence et la figure 1.8.b le processus de décomposition spinodale à partir d'un système totalement homogène.

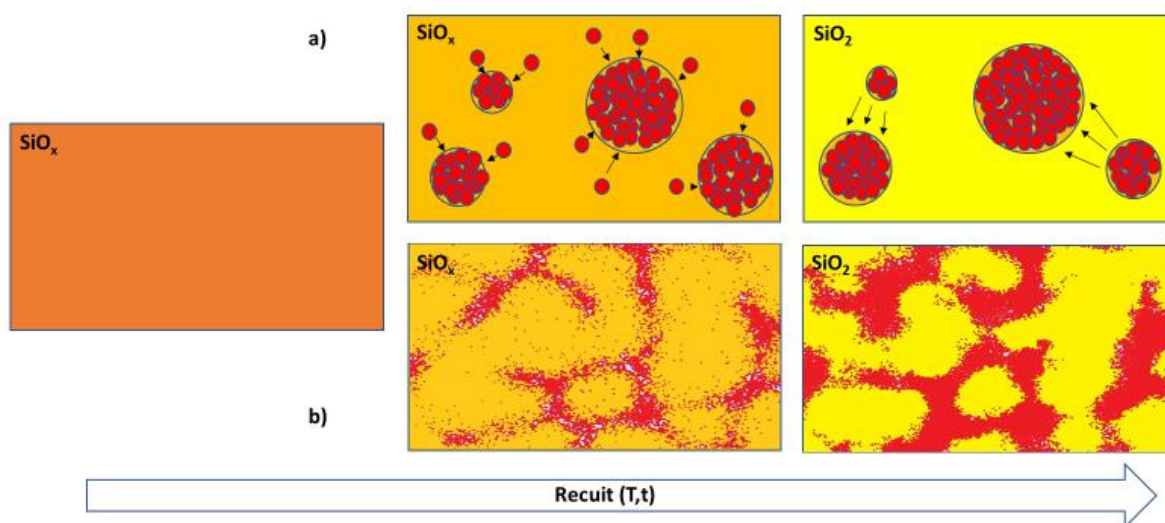


Figure 1.8 : Schéma des phénomènes de croissance, coalescence (a) et décomposition spinodale (b) lors de la précipitation des atomes de silicium.

Lors de la séparation de phase, nous obtenons une matrice de silice SiO_2 amorphe, ce qui a pour effet de permettre la croissance isotrope des nanoparticules, qui vont donc avoir tendance à être de forme sphérique.

Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, l'un des enjeux du développement de l'utilisation des ncSi est la maîtrise de leur taille lors de l'élaboration. Cela passe par le contrôle des différents paramètres qui entrent en jeu tels que la durée et la température de recuit. Le but étant d'obtenir des ncSi dont la taille satisfait les conditions du confinement quantique pour pouvoir contrôler finement les propriétés optoélectriques, en particulier la longueur d'onde des photons émis. C'est dans cette optique que Ternon et ses collaborateurs ont mis en place une approche d'élaboration reposant sur les propriétés de la silice stœchiométriques [27,28]. Cette stratégie, schématisée sur la figure 1.9, consiste en l'alternance de couches de silice sous stœchiométrique SiO_x et de silice stœchiométrique SiO_2 . Cette dernière agissant comme barrière de diffusion, elle va limiter la croissance des nanoparticules à l'intérieur des couches de SiO_x par séparation de phase. La taille maximale des particules formées correspondra donc à l'épaisseur de cette couche de SiO_x . Ainsi, la première étape montre l'alternance d'une couche de silice sous stœchiométrique au milieu de deux couches de silice stœchiométrique (a) où le silicium est en solution solide sursaturée. La seconde étape (b) montre que lors du recuit, nous avons la formation de nanoparticules qui vont croître par germination/croissance/coalescence. Enfin, lorsque tous les atomes de la matrice sont consommés lors du recuit, nous pouvons voir que les ncSi présentent une taille maximale équivalente à l'épaisseur de la couche de silice sous stœchiométrique (c).

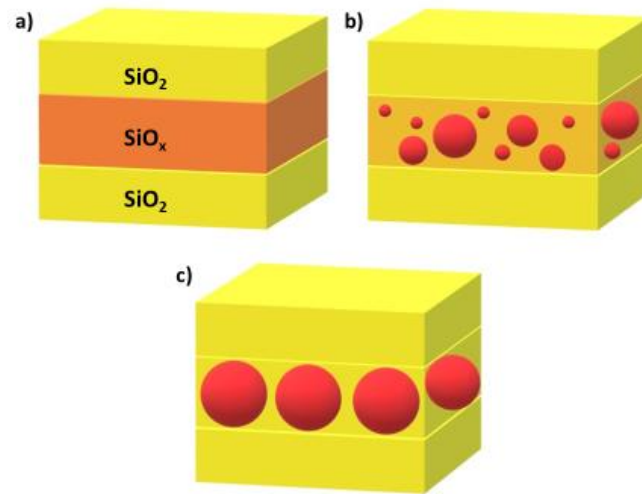


Figure 1.9 : Schéma représentant la précipitation et la croissance de ncSi dans un système de multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ lors du recuit.

1.2.2 Méthodes d'élaborations des nanoparticules de silicium

Nous nous focaliserons dans cette partie uniquement sur les méthodes permettant de faire croître des nanoparticules de silice par une approche bottom-up [20,21,29]. Ainsi, parmi les méthodes les plus utilisées pour l'élaboration de nanocristaux de silicium, nous retrouvons la précipitation par excès de silicium par le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt par synthèse chimique, l'implantation ionique et la pulvérisation cathodique.

Comme expliqué précédemment, la précipitation par excès de silicium consiste à déposer, sur une matrice de silice, une couche de SiO_x dans des proportions non stœchiométriques afin de permettre la formation et croissance de nanoparticules de Si. Ce procédé se fait en général dans des matrices multicouches afin de limiter la croissance des ncSi et donc maîtriser leurs tailles en alternant avec des couches de SiO_2 qui agissent comme barrière de diffusion.

- Dépôt chimique en phase vapeur

L'une des techniques la plus utilisée pour la fabrication de couches minces dans l'industrie microélectronique est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [30–33]. Cette technique consiste à déposer sur un substrat, un précurseur sous forme gazeuse pour former un film

mince. Il existe différentes techniques de dépôts que l'on classe selon la pression (basse pression, pression atmosphérique...), le réactif (aérosol, liquide), ou encore le procédé (assisté par plasma, catalyse...). L'une des techniques les plus utilisées pour la fabrication de composants microélectronique est le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression car bien adapté aux contraintes d'élaboration industrielles. En effet, cette technique s'opérant à basse température, elle est non seulement adaptée aux procédés de fabrication industriels mais également à la nécessité d'être en dessous de 1687°C pour former des ncSi. Ainsi, nous pouvons déposer une couche de précurseur pour former des ncSi sur du silicium [34] ou sur d'autres substrats influençant la croissance des ncSi tels que Si₃N₄ [35].

- Dépôt par synthèse chimique

La fabrication de couches minces par synthèse chimique consiste à fabriquer des ncSi à partir d'un aérosol ou d'une solution. En aérosol, les ncSi sont préalablement préparés puis déposés sur un substrat tandis qu'en solution, on utilise un précurseur à base de silicium qui est réduit pour former les ncSi et déposé par spin-coating sur le substrat [36,37]. Cette technique d'élaboration à l'avantage de fortement réduire les coûts et est compatible avec les contraintes de productions industrielles.

- Implantation ionique

L'élaboration de ncSi peut se faire par l'implantation d'ions silicium dans une matrice de silice [38–45]. Cette technique consiste à bombarder un matériau hôte – ici la silice – avec des ions en contrôlant à la fois leur quantité et leur profondeur d'implantation. La production de ces ions se fait par la vaporisation d'une source solide puis son ionisation. Ces ions sont ensuite dirigés, accélérés et focalisés afin qu'ils impactent et pénètrent la cible. Ce procédé de fabrication permet d'obtenir une unique couche de ncSi à l'intérieur de la couche de mince de silice.

- Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à arracher les atomes d'un matériau cible afin de les condenser à la surface d'un substrat [27,42,46–51]. Son principe, expliqué plus en détail dans le chapitre 2, repose sur le principe de différence de potentiel entre la cathode (cible) et l'anode (substrat) ainsi que sur la création d'un plasma à la surface du substrat où les cations vont alors se condenser et entrer en collision pour former un film sur le substrat. Dans le cadre

de ce travail, cette technique sera privilégiée afin d'élaborer des couches minces dopées à l'erbium.

2. Le dopage des nanoparticules

De manière générale, le dopage consiste à insérer des éléments d'impuretés dans le réseau cristallin afin d'améliorer ses propriétés voire même de lui en apporter de nouvelles suivant l'élément chimique introduit dans le système. Ainsi, il est possible de doper et donc d'améliorer les propriétés du silicium massif. Depuis l'avènement des structures cristallines nanométriques dans le domaine de l'électronique, ce sont ces dernières qui sont privilégiées pour l'introduction de dopant et la modification et amélioration des propriétés optoélectriques. Le choix du dopant introduit ainsi que sa concentration peuvent mener à des propriétés différentes, par exemple pour contrôler la longueur d'onde d'émission.

Cette partie sera dédiée à la distinction de deux types de dopages dont les propriétés apportées sont différentes : à savoir le dopage électronique via l'introduction d'impuretés de type N tel que le phosphore ou de type P tel que le bore et le dopage optique apporté par des atomes de terre rare.

2.1 Dopage électronique

Lorsque le semi-conducteur est intrinsèque, comme c'est le cas du silicium pur, les porteurs de charges n et p sont à la même concentration et se définissent par les équations suivantes :

$$n = \int_{E_C}^{\infty} N_C(E) f(E) dE \quad (1.3)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} N_V(E) (1 - f(E)) dE \quad (1.4)$$

$$n_i^2 = pn = N_C N_V e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (1.5)$$

avec E_c et E_v les minimum et maximum d'énergie des bandes de conduction et de valence, $N_c(E)$ et $N_v(E)$ les densités d'états énergétiques disponibles respectivement pour les électrons et pour les trous, $f(E)$ la fonction de distribution de Fermi-Dirac pour un niveau d'énergie E , N_C et N_V les densités d'états électroniques, n_i la concentration intrinsèque de porteurs de charges et k la constante de Boltzmann.

Nous pouvons voir sur la figure 1.10 que l'introduction volontaire d'impuretés de type N ou P dans le matériau a pour but de modifier le nombre de porteurs de charges, modifiant ainsi la structure de bande du semi-conducteur. En effet, le dopage de type N, représenté schématiquement sur la figure 1.10.a, vise à introduire, en substitution à un atome de Si, un élément appartenant à la colonne V (N, P, As, Sb) du tableau périodique des éléments. L'atome de dopant va céder une charge négative (un électron) dans le réseau cristallin et sera alors chargé positivement. La cession de cette charge permet d'avoir un nouveau niveau d'énergie dit 'donneur' (E_D) qui se situe près de la bande conduction. A l'inverse, le dopage de type P, représenté sur la figure 1.10.b, vient introduire dans la matrice hôte des impuretés avec un défaut de charge négative (ou un excès de charge positive) que le réseau cristallin vient combler en cédant un électron pour créer un trou. On dit alors que le dopant – qui appartient à la colonne III du tableau périodique des éléments (B, Al, Ga, In) – est accepteur de charge. Il se crée alors un niveau d'énergie dit 'accepteur' (E_A) proche de la bande de valence.

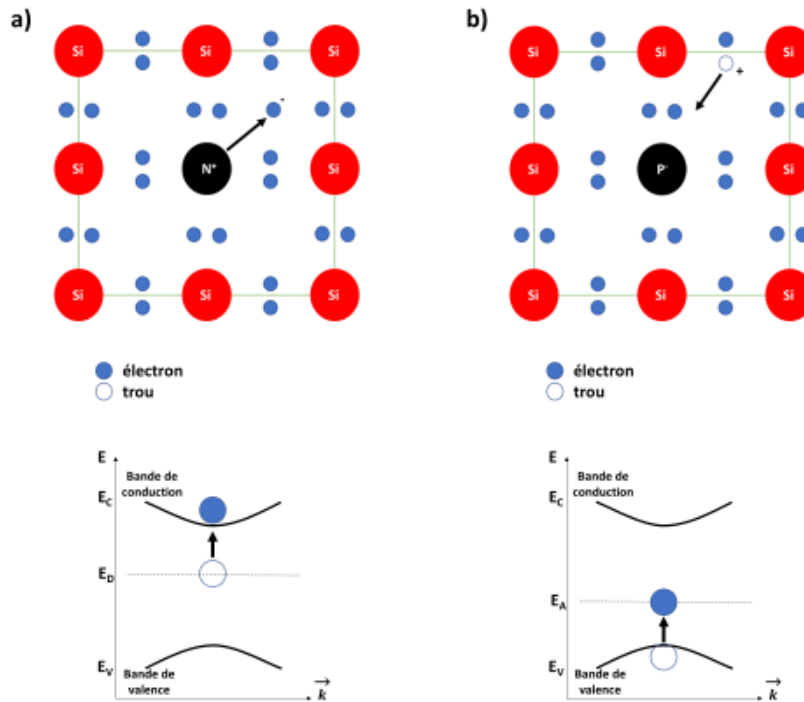


Figure 1.10 : Représentation schématique des phénomènes de cession et d'acceptation d'un électron respectivement par un atome de type N (a) et un atome de type P (b) ainsi que leurs conséquences sur le gap.

Ainsi, la création de ces nouveaux états d'énergie E_D et E_A permet de minimiser l'énergie nécessaire à l'électron supplémentaire pour atteindre la bande de conduction dans le cas du dopage de type N. Ou encore à la création d'un trou dans la bande de valence dans le cas du dopage de type P. Cependant, l'introduction de ces impuretés dans le réseau cristallin n'a pas la même influence suivant leurs positions dans le réseau cristallin. En effet, lorsque l'impureté introduite se positionne sur un site substitutionnel (figure 1.11.a), c'est-à-dire qu'elle prend la place d'un élément hôte (Si dans notre cas) dans le réseau cristallin, elle est activée et modifie le nombre de porteurs de charges. En revanche, lorsqu'elle se positionne sur un site interstitiel (figure 1.11.b) c'est-à-dire en dehors d'un nœud du réseau cristallin, entre les atomes de silicium, elle n'a aucun effet sur le nombre de porteurs de charges et donc sur les propriétés de conduction.

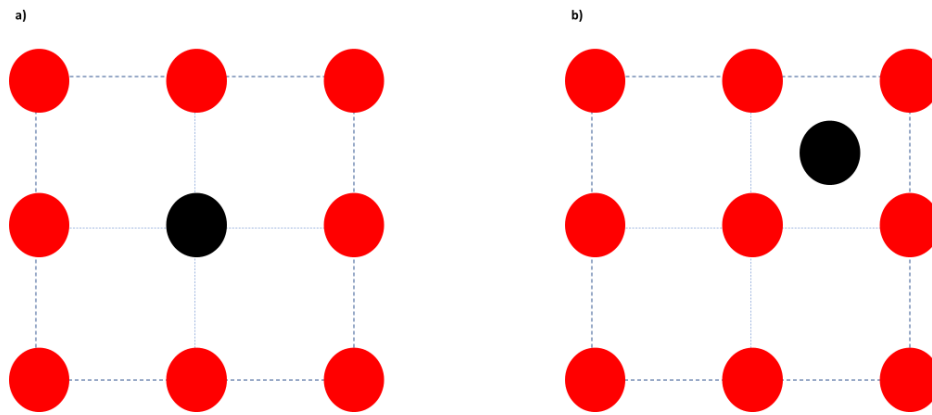


Figure 1.11 : Représentation schématique des deux types de sites d'occupations des impuretés dans le réseau cristallin : substitutionnel (a) et interstitiel (b).

L'influence du dopage des nanoparticules de silicium par des éléments tels que le bore ou le phosphore sur les propriétés de photoluminescence a été très étudiée. En particulier par Fujii et al. [52–57] dans le cas où la matrice hôte est de la silice. La figure 1.12, tirée de la référence [57], représente les spectres de photoluminescence en fonction de l'énergie de ncSi dopés à différentes concentrations au phosphore (a) ou au bore (b). Ainsi, Fuji et al. ont montré que le dopage modifie l'intensité et la position des pics de luminescence mais que cette modification dépend également du type de dopage. Dans le cas où le dopant est du phosphore, nous observons une augmentation de la luminescence lorsque sa concentration est de l'ordre de 0,2 mol%, donc faible, puis une diminution progressive jusqu'à extinction du signal lorsque la concentration est augmentée pour atteindre 1,2 mol%. Ces phénomènes s'expliquent d'une part, par la passivation de la surface des nanoparticules induisant une réduction des recombinaisons non radiatives dans le cas où la concentration est inférieure à 0,2 mol%, d'autre part, par l'importance du transfert d'énergie par recombinaison Auger lorsque les concentrations sont plus importantes. C'est le même phénomène qui est observé dans le cas d'un dopage au bore mais la recombinaison Auger intervient entre un exciton et un trou provoquant une extinction plus rapide du signal de photoluminescence. En effet, nous pouvons voir sur la figure 1.12.b que l'intensité de photoluminescence émise est à son maximum lorsque la concentration en bore est de 0,1 mol% puis diminue progressivement lorsque la concentration augmente jusqu'à atteindre 0,7 mol% de bore.

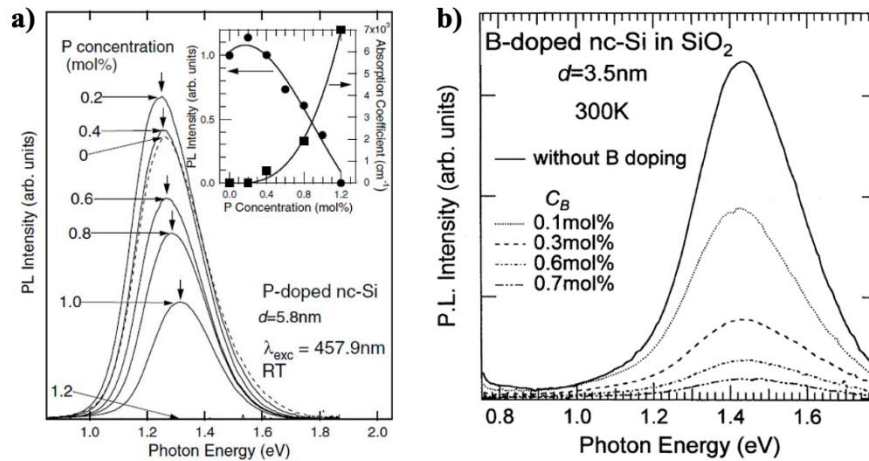


Figure 1.12 : Spectres de photoluminescences de nanoparticules de silicium dopées au phosphore (a) et au bore (b). Tiré de [57].

Un autre phénomène peut intervenir dans le cas du dopage des nanocristaux de Si : la résonance de plasmon de surface localisée (RPSL). Ce phénomène se caractérise par l'oscillation collective des électrons d'une nanoparticule suite à leur interaction avec une onde électromagnétique. Il s'explique par l'interaction entre l'onde et les électrons de la bande de conduction lorsque la longueur d'onde de l'excitation est supérieure au diamètre des nanoparticules [58–60]. Cette interaction, bien connue des métaux nobles notamment, est décrite par Pi et Delerue comme pouvant exister dans les matériaux semi-conducteurs [59]. En effet, à partir de l'étude des liaisons fortes des ncSi, ces derniers ont montré que lorsque ceux-ci sont hyperdopés au phosphore, il est possible d'obtenir une résonance de plasmon de surface localisée en activant tous les dopants.

Dans le cas de l'or par exemple – dont la résonance plasmonique a été très étudiée – la modification de sa taille, de sa morphologie, de sa nanostructure ou encore de son environnement électronique permet de moduler et contrôler sa lumière émise [61–64]. En effet, lorsque l'on réduit la taille des nanoparticules d'or à une dimension inférieure à 100 nm, la fréquence caractéristique de sa résonance de plasmon de surface localisée est de 525 nm tandis qu'elle était de 130 nm dans le matériau massif. Outre les effets de taille, la forme des particules d'or joue un rôle important sur le spectre. Ainsi, la figure 1.13 montre que la largeur de la gamme du plasmon de surface localisé est influencée par la forme que prend la nanostructure : par exemple, nous pouvons voir que lorsque celle-ci est sous forme de

nanosphère, elle s'étend sur une longueur d'onde allant de 480 à 680 nm tandis qu'elle s'étend de 480 à 9000 nm pour une structure de type cœur-coquille.

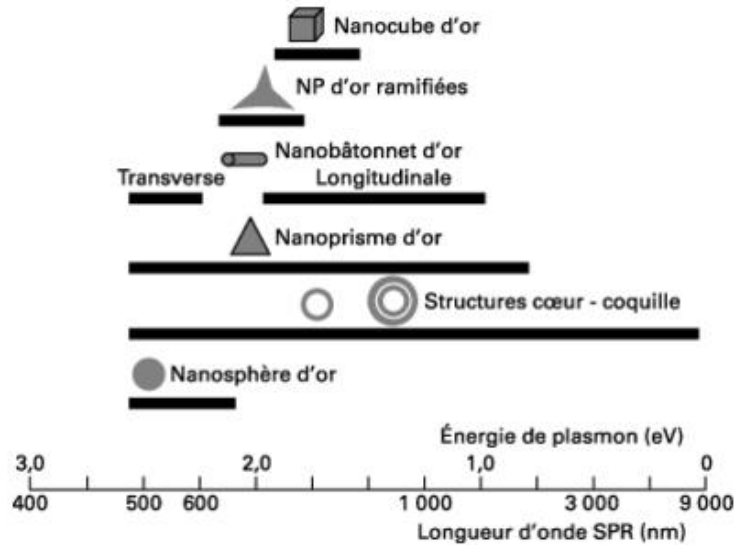


Figure 1.13 : Longueur d'ondes des plasmons de surfaces des différentes géométries des particules d'or. Tiré de [64].

De plus, les oscillations résonnantes sont dépendantes du nombre de porteurs libres, typiquement de l'ordre de 10^{22} à 10^{23} par cm^3 dans les métaux nobles et ne peuvent être modifiées. Les modifications de ces propriétés physiques ont permis de déplacer sa fréquence dans des domaines autres que celui du visible. Ainsi, l'étude des plasmons a permis des avancées technologiques et des applications dans divers domaines tels que la biodétection, les nanocircuits ou encore l'optique non linéaire.

La figure 1.14 montre le spectre d'absorption – modélisé par Pi et Delerue – de ncSi hyperdopés au phosphore à différentes concentrations et dont le diamètre est de 2,2 nm [59]. Nous observons ici que plus la concentration en dopant est élevée, plus l'absorption est élevée et plus le pic se déplace vers de hautes énergies.

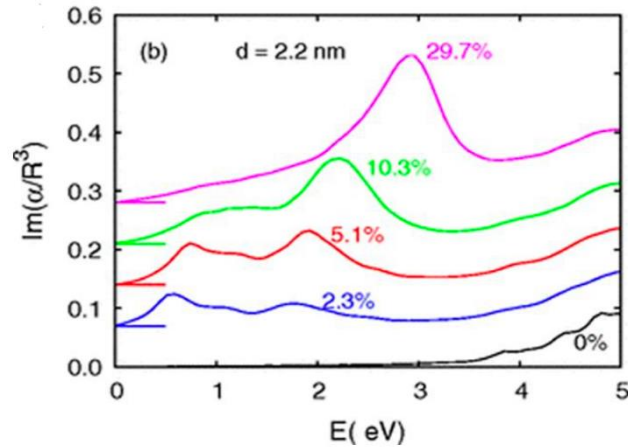


Figure 1.14 : Spectre d'absorption de ncSi hyperdopés au phosphore. Tiré de [59].

2.2 Localisation des dopants

L'un des premiers éléments à prendre en compte lors de la compréhension de l'étude du dopage des ncSi est la différence de diffusion des dopants entre le silicium pur et la silice stœchiométrique car le mécanisme et la vitesse de diffusion des éléments d'impureté – dont nous pouvons définir le coefficient par l'équation 1.6 – sont différents suivant l'élément mais également suivant la matrice. Le coefficient de diffusion d'une espèce chimique suit généralement une loi d'Arrhenius avec la température selon :

$$D_{\beta}^{\alpha} = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (1.6)$$

Avec D_{β}^{α} le coefficient de diffusion d'une espèce α dans une matrice β , D_0 est la constante de diffusion, E_a l'énergie d'activation nécessaire à l'atome pour se déplacer, k la constante de Boltzmann et T la température.

Dans le cas des matrices de Si ou de SiO₂, il est établi que les dopants tels que le phosphore, l'arsenic ou encore le bore ont des coefficients de diffusion différents. Par ailleurs, les dopants ont également des solubilités différentes selon la nature de la matrice hôte. En effet, le phosphore et le bore ont respectivement des coefficients de diffusion de 1,3 et 1,4 $\cdot 10^{-13}$ cm²·s⁻¹ dans le silicium dans le cas d'un recuit d'une heure à 1100°C tandis que l'arsenic à un

coefficient de diffusion de $1,9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [65]. A l'inverse, dans la matrice de silice, c'est le bore, qui a un coefficient de diffusion plus important ($3,9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [66] alors que le phosphore et l'arsenic présentent un coefficient plus faible (1 et $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [67,68].

Parallèlement, les dopants présentent également des différences de limite de solubilité suivant qu'ils soient dans le silicium ou dans la silice. Afin de déterminer leur position préférentielle dans le cas d'une interface Si/SiO₂, on peut utiliser le coefficient de solubilité m , que l'on peut traduire par le rapport entre la solubilité de l'élément dans le silicium par rapport à celle dans la silice. Si $m > 1$, le dopant sera préférentiellement dans le silicium, comme dans le cas de l'introduction de phosphore. A l'inverse, si $m < 1$ il sera dans la silice comme par exemple dans le cas du dopage au bore. Ce phénomène, décrit et quantifié par Sakamoto et ses collaborateurs [69] par des profils SIMS montrant la concentration en dopant P ou B à l'interface Si/SiO₂ est schématisé sur la figure 1.15. Nous pouvons ainsi voir sur la figure 1.15.a que le phosphore se positionne préférentiellement dans la matrice de silicium, ce qui provoque une ségrégation à l'interface SiO₂/Si. Dans le cas, du bore, représenté sur la figure 1.15.b, les atomes de dopant ont également tendance à se positionner préférentiellement dans la matrice de silice mais de manière plus modérée, réduisant ainsi les risques de ségrégation à l'interface.

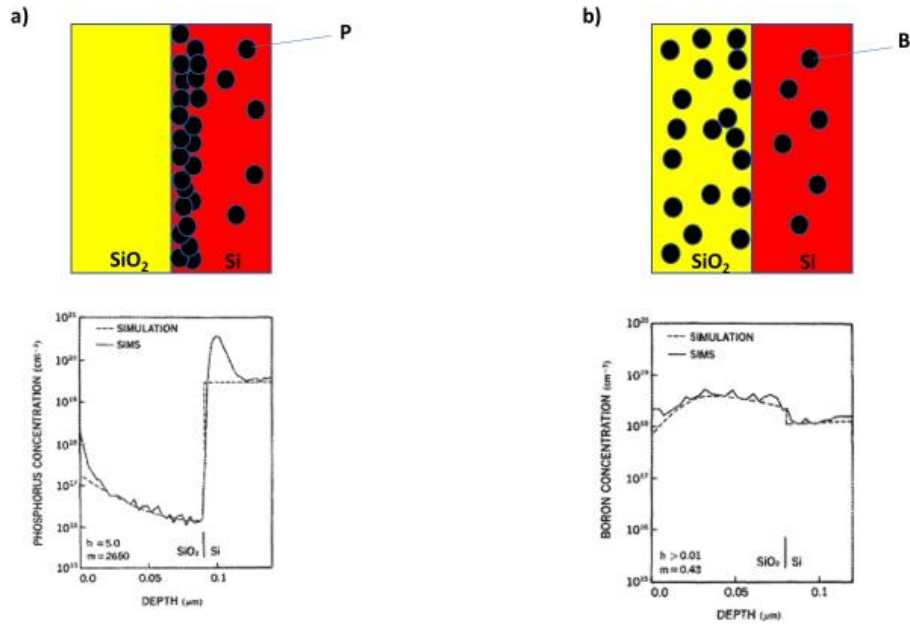


Figure 1.15 : Schémas des positions préférentielles des dopants P (a) et B (b) dans le cas d'une interface Si/SiO₂ ainsi que leurs profils de composition en SIMS comparé à la simulation. Tiré de [69].

Ainsi, nous avons pu voir sur la figure 1.15 que lorsqu'ils sont introduits dans les mêmes conditions de part et d'autre dans du silicium et de la silice, les dopants vont se localiser à l'interface coté silice ou silicium suivant la nature du dopant respectivement phosphore ou bore.

Dans le cas où nous considérons une nanoparticule de Si entourée de silice, comme nous pouvons le voir sur la figure 1.16, l'atome de dopant va se positionner au cœur (figure 1.16.a) ou à la surface (figure 1.16.b) d'un ncSi dans la silice en fonction de la nature chimique des dopants.

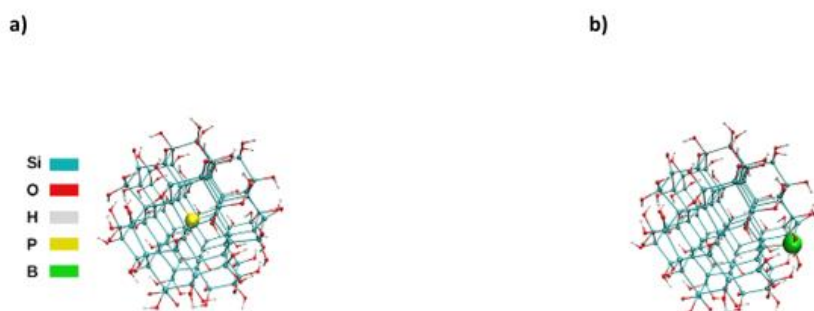


Figure 1.16 : Positions préférentielles des dopants P (a) ou B (b) dans le silicium nanométrique. Tiré de [70].

Comme dans le cas du silicium massif, la position des dopants diffère selon leur nature. Ainsi les atomes de phosphore, qui rappelons-le sont issus de la colonne V et donc de type N, vont se positionner à l'intérieur des ncSi (figure 1.17.a) et les atomes de bore – issus de la colonne III c'est-à-dire de type P – vont se positionner à la surface des ncSi (figure 1.17.b). Notons d'ailleurs que ces éléments d'impuretés, qui se retrouvent piégés à l'interface ne sont pas activés et ne participent donc pas à l'émission de luminescence [71,72].

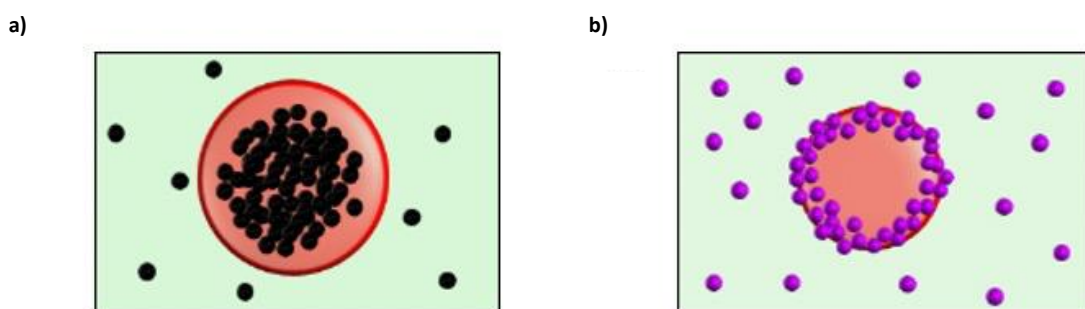


Figure 1.17 : Position des atomes de phosphore (a) et de bore (b) lors du dopage dans les nanoparticules de silicium. Tiré de [73].

Cependant, un autre phénomène entre en jeu lors du dopage des ncSi. Il s'agit de l'auto-purification des nanoparticules qui expulser vers l'extérieur les dopants et peut expliquer les difficultés rencontrées pour doper fortement les ncSi [74–76]. En effet, lorsque l'on diminue

fortement la taille des ncSi, c'est-à-dire pour des dimensions inférieures à 2 nm, la stabilité énergétique est plus favorable lorsque les dopants sont placés à l'extérieur [74–76]. Notons également que ce phénomène, dû à l'augmentation de l'énergie nécessaire pour insérer un dopant [76], induit là encore une forte diminution de la luminescence.

Nous avons donc pu voir qu'en vue de l'amélioration des propriétés des ncSi via leur dopage, il est important de comprendre les phénomènes qui influent sur ces dernières. Ainsi, l'étude de la nanostructuration va nous permettre de contrôler à la fois le taux de dopage, l'activation des dopants et les paramètres des ncSi tels que la taille ou la distribution de diamètre à partir de l'influence des paramètres d'élaboration.

2.3 Dopage optique

Le dopage aux ions optiquement actifs vise à améliorer l'émission de photoluminescence des matériaux. Pour cela, on insère dans une matrice des ions de terre rare tels que l'erbium, le praséodyme ou encore le cérium par exemple qui ont la particularité d'être optiquement actifs dans la silice. En effet, la configuration électronique des ions de terre rare présente une anomalie de remplissage de la couche 4f et les rend peu sensible à leurs environnements chimiques et au contraire sensibles aux interactions spin-orbite.

Ainsi, chaque terre rare possédant un nombre d'électron différent dans la couche 4f présentera des transitions électroniques différentes.

La figure 1.18 montre la relation entre les transitions intra-4f et la luminescence des différentes terre-rare. Ainsi, suivant l'ion terre rare choisi, nous pouvons obtenir une luminescence dans le domaine de l'infrarouge, le visible ou l'ultraviolet ouvrant la voie à des applications très larges dans le domaine de l'optique. Par exemple, l'erbium, que nous allons étudier au cours de cette thèse, dont le degré d'oxydation – pouvant varier suivant l'environnement cristallin – est 3+ dans notre cas, émet notamment un signal dans l'infrarouge et sa transition radiative présente un intérêt car elle se situe dans la longueur d'onde utilisée dans les télécommunications par la fibre optique (environ 1550 nm).

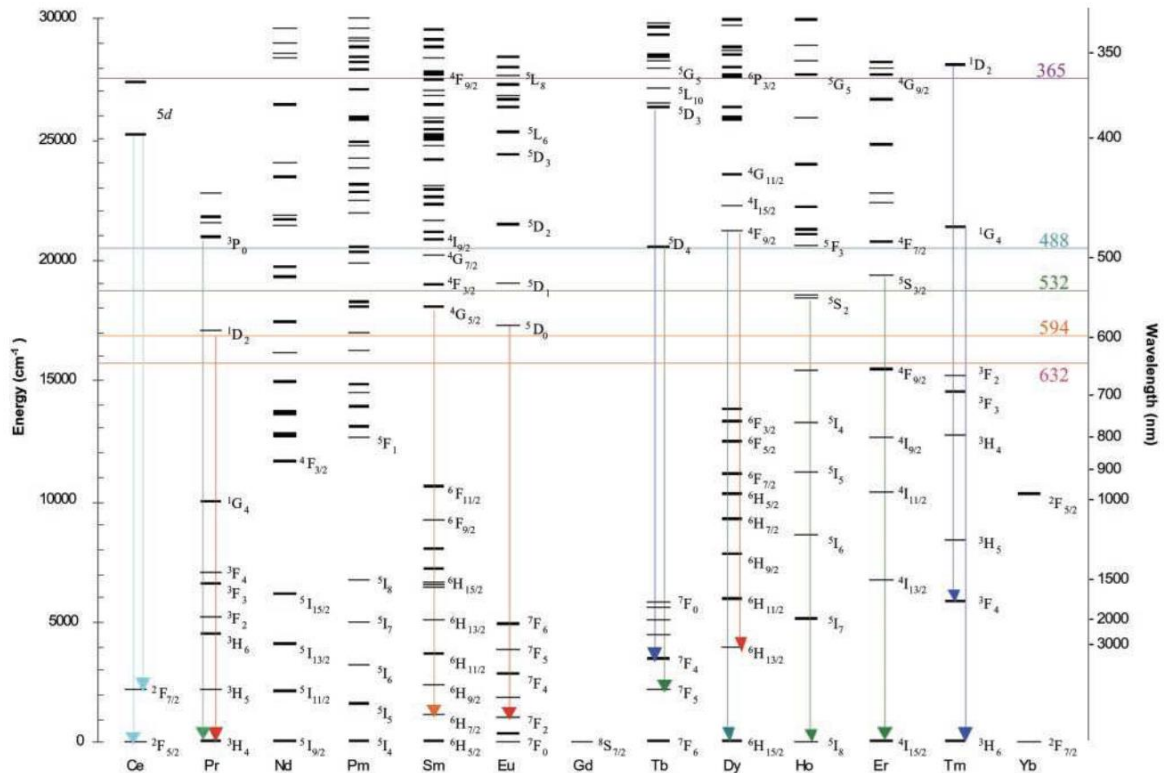


Figure 1.18 : Transitions radiatives des ions de terre rare. Tiré de [77].

Cependant, différents problèmes subsistent tels que la difficulté à exciter ces ions directement en raison de la mauvaise section efficace d'absorption des transitions 4f [78–80] ou encore leur faible limite de solubilité dans les matrices de silice [81,82]. Ce dernier point conduit à la précipitation des ions en excès et à la formation d'alliages ou de particules. La conséquence est alors l'extinction de la luminescence par augmentation des transferts non radiatifs.

Les transferts d'énergies, qui ont lieu lorsque les ions terres rares sont trop proches les uns des autres sont bien décrits dans la littérature [83,84]. Pour les expliquer qualitativement, il faut considérer deux ions terre rare, l'un donneur D et l'autre accepteur A. Les interactions entre ces deux ions peuvent se catégoriser en trois classes de transferts présentés figure 1.19:

- Résonnant radiatif, schématisé figure 1.19.a : l'ion accepteur absorbe le photon émis lors de la relaxation à un niveau d'énergie inférieur de l'ion donneur excité.
- Résonnant non radiatif, schématisé figure 1.19.b : l'ion accepteur reçoit l'énergie sous forme de phonon émit par l'ion donneur.

- Relaxation croisée, schématisée figure 1.19.c : lors du transfert d'énergie, l'ion donneur et l'ion accepteur vont respectivement se relaxer et s'exciter vers un niveau d'énergie intermédiaire les rendant tous deux excités.

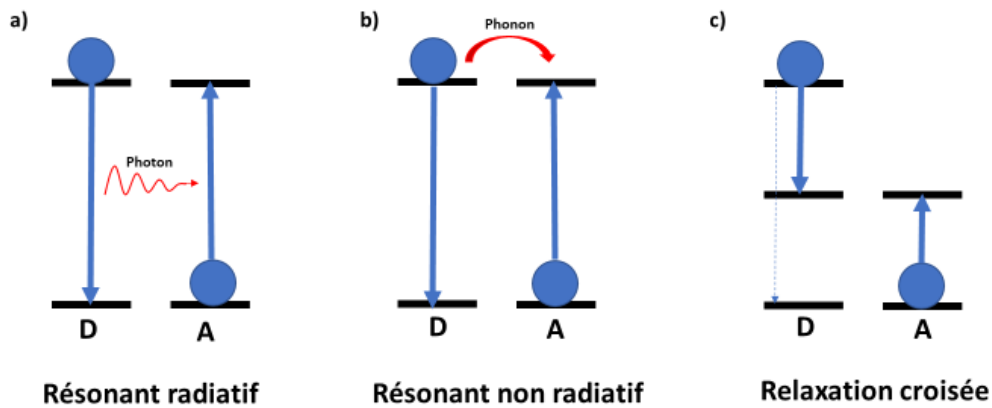


Figure 1.19 : Différents types de transferts d'énergie entre ions terre rare.

Ainsi, nous pouvons voir que dans les cas de transferts radiatifs (figure 1.19.a) et non radiatifs (figure 1.19.b), la probabilité d'obtenir une émission de luminescence diminue fortement avec l'augmentation des transferts d'énergie entre les atomes. La conséquence est donc l'extinction de la luminescence du matériau. La relaxation croisée (figure 1.19.c) quant à elle, conduit à l'auto-extinction du signal de luminescence par le dépeuplement du niveau d'énergie initialement émetteur du photon. Il existe d'autres types de transferts qui conduisent à l'extinction du signal tels que l'up conversion ou la relaxation multi-phonons. L'up conversion consiste en un transfert d'énergie entre deux ions excités lorsque l'un se désexcite (D) et permet à l'autre (A) de monter au niveau supérieur. La relaxation multi-phonons est l'absorption d'un photon alors que l'ion se trouve déjà dans un niveau excité puis sa désexcitation progressive que l'on appelle déclin radiatif.

Le dopage aux ions de terres rares dans la silice a été très étudié pour son potentiel champ d'application dans les différents domaines de l'optique et de la microélectronique mais la section efficace très faible et la limite de solubilité insuffisante dans la silice limitent le rendement et les applications. Cependant, de précédents travaux ont permis de montrer que leur insertion dans une matrice de silice en présence des ncSi permettait l'amélioration de

leurs émissions de luminescence [84–88]. La figure 1.20 représente le spectre de luminescence d'échantillons dopés aux ions Er^{3+} dans une matrice de silice contenant des ncSi. Sur cette figure, nous pouvons voir le transfert d'énergie des ncSi vers les ions Er^{3+} [89–91]. En effet, les trois échantillons ont été recuits à une température de 600°C afin de permettre la formation de ncSi. Les échantillons 1 et 2 possèdent tous deux un excès de silicium de 10 at.% contrairement à l'échantillon 3 qui correspond à de la silice stœchiométrique. Enfin, les échantillons 2 et 3 sont dopés avec $10^{21} \text{at.cm}^{-3}$ d'erbium. La figure 1.20.a représente l'intensité de photoluminescence (PL) dans une gamme spectrale correspondant à l'émission des ncSi. Nous pouvons voir ici que l'échantillon 1, qui possède un excès de Si sans dopage émet bien à une longueur d'onde d'environ 750 nm, confirmant ainsi l'émission liée aux ncSi. En revanche, nous n'observons pas de luminescence pour l'échantillon 2 qui présente à la fois un excès de Si et est dopé à l'erbium. La figure 1.20.b quant à elle représente l'intensité de PL dans une fenêtre correspondant à l'émission classique des ions erbium. Enfin, nous pouvons voir que l'échantillon 3, qui est dopé à l'erbium mais ne possède pas de ncSi, n'émet pas de signal autour de 750 nm. En revanche, l'échantillon 2 émet bien un signal à $1,54 \mu\text{m}$. Lorsque nous faisons le lien entre ces deux spectres, nous pouvons voir que la présence de ncSi dans le cadre du dopage à l'erbium permet un transfert efficace d'énergie et donc d'obtenir une luminescence des ions erbium.

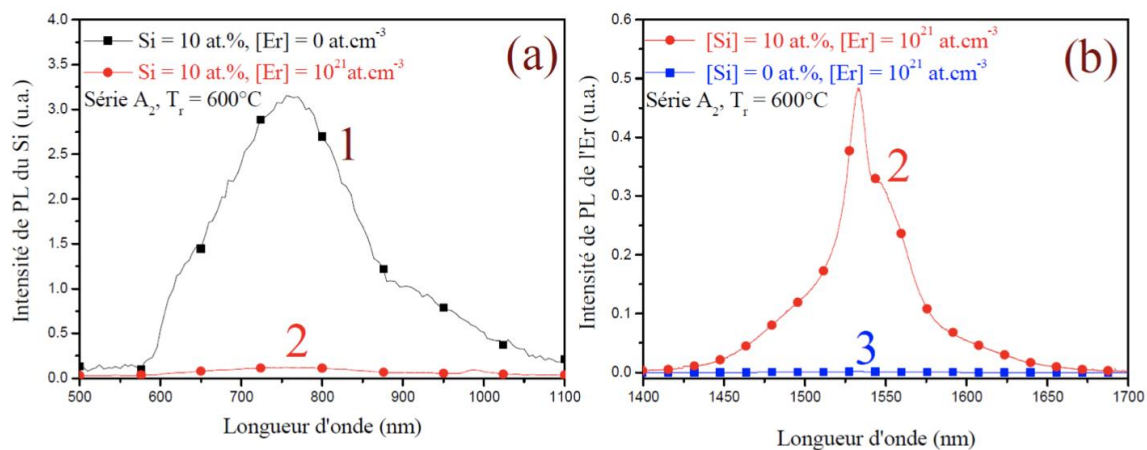


Figure 1.20 : Spectres de PL à $\lambda_{ex} = 476 \text{ nm}$ dans les domaines de l'UV-Visible (a) et l'IR de différents échantillons dopés à l'erbium et/ou présentant un excès de Si. Tiré de [91].

La figure 1.21, qui représente les intensités de luminescence d'échantillons dopés à différentes concentrations de Néodyme dans une matrice de silice non stœchiométrique et recuits à 1100°C, afin de rendre possible la formation des ncSi, nous permet d'observer la diminution du signal de photoluminescence émis lorsque l'on augmente la concentration en dopant. En effet, nous pouvons voir 4 transitions principales dont les deux plus intenses, à 920 et 1100 nm, sont attribuées à des transitions électroniques de Nd³⁺ respectivement $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ et $^4I_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ et les deux autres, à 700 et 850 nm aux émissions de luminescence des ncSi. En outre, nous pouvons voir qu'il y a un transfert d'énergie entre les ncSi et les ions néodyme lorsque la concentration en dopant est plus faible. En effet, nous observons la plus forte intensité avec un dopage à 0,08 at.%. Puis, nous observons une diminution de l'intensité lorsque celle-ci augmente à 0,27 at.%. Enfin, nous observons l'extinction du signal émis par les ions Nd³⁺ lors d'un dopage plus important à 4,9 at.%. Cela s'explique par une augmentation de la relaxation croisée liée à la formation d'oxyde de néodyme Nd₂O₃ au détriment des transferts d'énergie entre les ncSi et les ions.

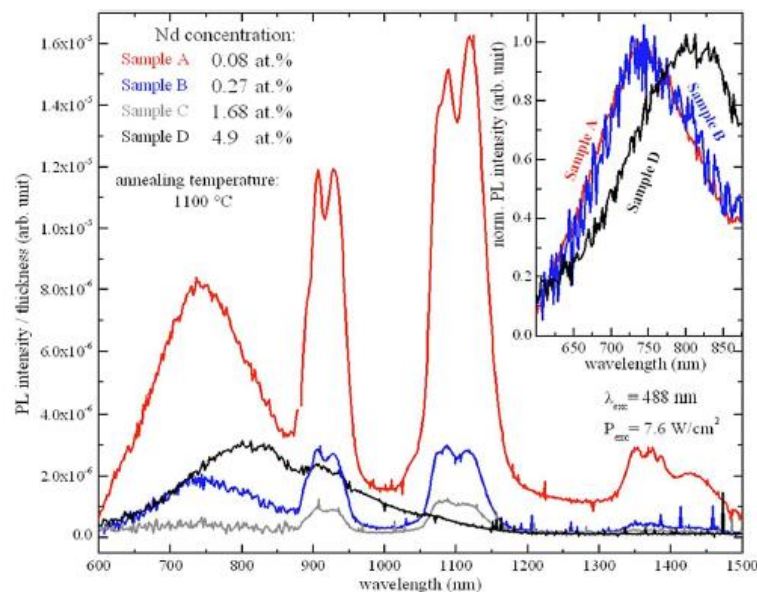


Figure 1.21 : Spectre de luminescence après recuit à 1100°C d'échantillons de silice dopés au néodyme. Tiré de [88].

Des études menées notamment par Beainy et al. [92–94] et Talbot et al. [89] ont permis de mettre en évidence le lien entre l'augmentation de la concentration en terre rare (TR) (au-delà

de la solubilité) et l'évolution de la luminescence. Les auteurs ont montré que le fort dopage en ions TR de matrice de silice enrichie en silicium peut conduire à la formation de phases de silicate de TR. Selon la nature des ions TR et du silicate formé, la luminescence peut être améliorée ou non [89,92–98]. Par exemple, la figure 1.22.a montre le cas d'un dopage au cérium d'une matrice de silice enrichie en silicium avec une augmentation de la concentration en cérium de 0,7 at.% à 4,0 at.%. Nous observons une apparition (à partir de 2,0 at.%) puis une augmentation de l'intensité de luminescence de la transition électronique à environ 460 nm. Cette luminescence est attribuée à la transition électronique des ions Ce^{3+} . Dans le même temps, nous remarquons que la luminescence des ncSi (autour de 800 nm) décroît avec l'augmentation de la concentration en Ce. La figure 1.22.b montre quant à elle que lorsque nous comparons la nanostructuration des échantillons dopés à 0,7 at% et à 4,0 at.%, il est possible de lier cette augmentation à la présence d'amas de silicate de Cérium $Ce_2Si_2O_7$ dont les dopants sont tous activés. Cette phase est bien connue pour présenter une forte luminescence [93,94].

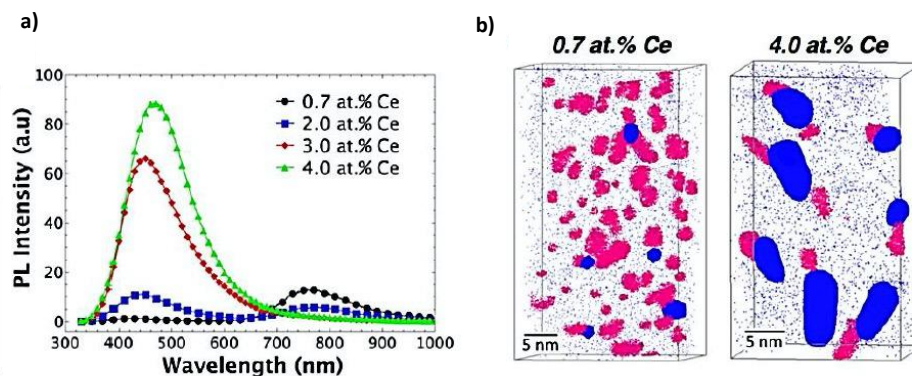


Figure 1.22 : Spectre de photoluminescence (a) et reconstructions 3D (b) d'échantillons dopés à différentes concentrations de Cérium dans une matrice de silice enrichie en silicium.

Tiré de [93].

3. Le dopage à l'erbium

Nous avons vu précédemment que la formation de silicates de terre rare peut dans certains cas être favorable à l'amélioration des propriétés de luminescence de ces matériaux. Nous allons focaliser notre intérêt sur le cas des silicates d'erbium. Nous allons dans cette partie développer les différentes formes qui existent, leurs structures ou encore leurs émissions électroniques.

3.1 Généralités sur l'erbium

3.1.1 Niveaux, interactions et transferts d'énergie.

Comme toutes les terres rares, lorsqu'il est sous sa forme neutre, l'erbium possède une structure électronique de la forme $[\text{Xe}]-4f^n6s^2$ avec $n=12$ dont toutes les transitions électroniques entre les niveaux d'énergies sont intra-4f. La dégénérescence de ses niveaux d'énergie - dit dégénérés 364 fois (équation 1.7 avec $n=3$) - est levée par les interactions Coulombienne H_e entre les paires d'électrons 4f, spin-orbite H_{SO} de ces électrons ou le champ cristallin H_{cc} . L'Hamiltonien s'écrit alors comme la somme de toutes ces perturbations avec l'énergie cinétique H_0 des électrons 4f (équation 1.8) menant lorsque l'ion est libre, à deux levées de dégénérescence et à sa décomposition en sous niveaux dégénérés $^{2S+1}L_J$ [99].

$$C_{14}^n = \frac{14!}{(14-n)!n!} \quad (1.7)$$

Avec C le nombre de niveaux d'énergie dégénérés et n le nombre d'électrons de valence de la couche 4f.

$$H = H_0 + H_e + H_{SO} + H_{cc} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z^*e^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i^N \xi(r_i) s_i l_i + H_{cc} \quad (1.8)$$

Avec \hbar la constante de Planck réduite, m la masse de l'électron, r_i la position des électrons, r_{ij} la distance entre les électrons, Z la charge du noyau, s_i et l_i respectivement les moments de spin et orbital.

D'autres perturbations liées au champ cristallin et notamment à sa symétrie et à son environnement électronique peuvent avoir lieu mais sont très faibles dans le cas des transitions intra-4f.

Les transitions électroniques de l'erbium sont toutes dipolaires électriques et sont en accord avec la loi de Laporte – dans l'hypothèse de l'ion libre – qui définit les règles de sélection en interdisant les transitions entre les orbitales de même symétrie [81]. Cette règle, généralement énoncée comme suit : $\Delta L = \pm 1, \Delta S = 0, \Delta J = \pm 1, 0, \Delta M \pm 1, 0$, découle directement de l'intégrale du moment de transition (équation 1.9) qui représente la probabilité de transition entre deux états.

$$\int \psi_1^* \mu \psi_2 d\tau \quad (1.9)$$

Où ψ_1 et ψ_2 sont respectivement les fonctions d'ondes des états 1 et 2 et μ l'opérateur.

Lorsque la fonction du moment de transition est impaire, cette dernière est égale à zéro, rendant ainsi la transition interdite [100].

Or, lorsque les ions sont insérés dans un matériau hôte, nous observons des émissions de luminescence correspondant à des transitions électroniques interdites [85,85,87,101] dues au champ cristallin. En effet, dans ce cas, l'ion libre n'a plus une symétrie sphérique car elle inclut celle de la matrice induisant une levée de la dégénérescence par l'introduction de nouvelles interactions. Ces nouvelles interactions H_{cc} sont définies par l'équation 1.10 :

$$H_{cc} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^k(i) \quad (1.10)$$

Avec B_q^k les paramètres décrivant les niveaux causés par les interactions de l'ion avec la matrice et C_q^k les opérateurs tensoriels des harmoniques.

En outre, les déplacements d'électrons entre les niveaux d'énergies 4f et 5d, décrits par la Théorie de Judd-Ofelt, permettent de prendre en compte les moments dipolaires magnétiques dans les ligands et le champ qu'ils créent sur les électrons [102,103]. En effet, ces transitions électroniques ne sont pas interdites au premier ordre car l'opérateur est pair pour les transitions dipolaires magnétiques les rendant ainsi visible dans les spectres de luminescence. Ainsi, cette théorie permet de calculer la probabilité de transition mais également la durée de vie radiative entre les niveaux des ions terres rares dans la matrice hôte (équation 1.11) et le rendement quantique d'un niveau défini (équation 1.12).

$$\tau_{0i}^{-1} = \sum_j A_{ij} \quad (1.11)$$

$$n_i = \frac{\tau_i}{\tau_{0i}} = \frac{\sum_j A_{ij}}{W_{NR} + \sum_j A_{ij}} \quad (1.12)$$

avec A_{ij} la probabilité d'émission spontanée entre les niveaux et W_{NR} la probabilité de transition non radiative.

Nous avons vu dans la partie précédente qu'il est possible d'avoir des transitions non radiatives dont l'enjeu est de les minimiser afin d'augmenter la part de transitions efficaces et donc émettrices de lumière. En effet, ces transitions, le plus souvent de premier ordre, sont fortement impactées par les vibrations de la matrice. Ainsi, une approche telle que celle de l'approximation de Born-Oppenheimer est utile pour décrire et comprendre ce type d'interactions [104–106]. La figure 1.23 décrit le processus de transition multiphonons par lequel l'électron, au lieu de passer du niveau excité à l'état fondamental en diminuant son énergie par l'émission d'un photon (donc verticalement), va avoir tendance à traverser la barrière énergétique par effet tunnel (horizontalement) lors du rapprochement des niveaux.

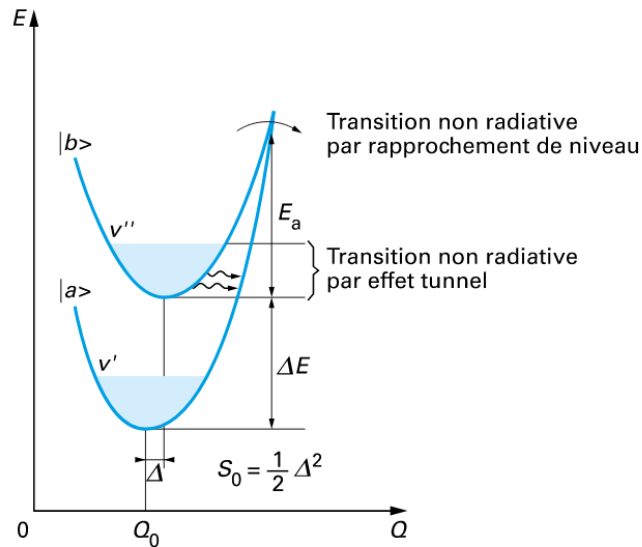


Figure 1.23 : Schéma représentant les transitions non radiatives multiphonons dans les états de l'approximation de Born-Oppenheimer. Tiré de [107].

Il existe donc différents types d'interactions et donc de transfert d'énergie entre les ions terres rares lorsque leur concentration est augmentée jusqu'à atteindre 10^{27} m^{-3} dans la matrice. En effet, cela implique une réduction de leur distance interatomique qui est de l'ordre de 2nm qui va favoriser à la fois les transferts radiatifs, non radiatifs mais également l'auto-extinction. Notons également que lorsque les ions terres rares forment des précipités, cette distance est fortement réduite, jusqu'à moins de 0,5 nm, et favorisera les transferts d'énergie efficaces [108].

3.1.2 Applications du dopage à l'erbium

Le dopage aux ions terres rares et particulièrement à l'erbium trouve son intérêt dans des domaines d'applications aussi variées que l'optique, l'électronique, les énergies ou encore le biomédical.

- Lasers et amplificateurs

Le plus grand champ d'application concerne les télécommunications pour lesquelles on insère dans des fibres optiques en verre de silice, des ions Er^{3+} afin d'exploiter son émission à 1,5 μm . La première expérience, menée par Mears et ses collaborateurs a ainsi permis de mettre

en évidence l'émission laser permettant à l'électron de revenir à l'état fondamental grâce au confinement optique lui-même permettant le développement d'amplificateurs optiques [109,110].

- Pompage optique

Les lasers à pompage anti-Stokes sont des lasers pour lesquels, contrairement aux lasers à pompe Stokes, les photons émis ont une énergie plus grande que l'énergie des photons absorbés grâce à l'absorption d'un photon par ion déjà excité ou encore à l'up conversion. Ce type de pompage a permis d'obtenir de bons rendements pour des lasers émettant dans des longueurs d'ondes du spectre visible telles que le vert à 552 nm pour une pompage à 974 nm avec du LiLuF_4 dopé Er^{3+} par exemple [111,112].

- Isolateurs optiques

L'effet Faraday, que l'on obtient – lorsque l'on soumet le matériau dopé à un champ magnétique – lors des transitions dipolaires électriques de transfert de charge est développé pour la microscopie afin d'éviter l'oscillation due à un retour non contrôlé en polarisant l'onde réfléchie [113,114].

- Bio-imagerie

Nous avons vu précédemment que le LiLuF_4 dopé Er^{3+} émet une lumière verte par conversion du rayonnement IR. Cette fluorescence est utilisée dans le domaine médical afin d'imager in-vivo ou encore de faire des mesures de température de cellules grâce à une bonne pénétration dans les tissus sans toxicité [115–117].

Historiquement, le dopage aux terres rares a été développé pour des applications dans le domaine des énergies, la fabrication de lasers ou encore les communications. Mais, nous pouvons voir que le développement de nouveaux matériaux dopés optiquement à l'erbium ouvre la voie à de nouvelles applications et notamment aux sciences médicales. Par exemple, les émissions fluorescentes des transitions électroniques $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ du matériau codopé $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ sous forme de nanosphères permettent de mesurer finement de petites variations de températures à l'intérieur de cellules grâce à une bonne pénétration dans les tissus sans toxicité. En effet, c'est par la mesure du rapport des intensités de luminescences émises par ces deux transitions qu'il est possible de remonter à la variation de température et donc au diagnostic de tumeurs cancéreuses [118,119]. Comme pour les autres types de dopages, il s'agit désormais de les améliorer afin d'avoir des émissions plus efficaces en

diminuant les transitions non radiatives par exemple ou encore de diminuer les dimensions de ces types de systèmes, à l'instar des nanoparticules.

3.2 Les ions erbium dans une matrice de silice

Le dopage à l'erbium est exploité notamment en fibre optique pour sa transition principale émettant à une longueur d'onde de 1530 nm qui provient de sa transition intra-4f $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ lorsqu'il est trivalent, c'est-à-dire sous forme d'ion Er^{3+} .

Cependant, en plus de présenter une faible solubilité dans la silice, lorsqu'ils sont directement excités, les ions Er^{3+} présentent une faible luminescence qui s'explique par un temps de vie radiatif long (favorisant ainsi les recombinaisons) et une faible section efficace d'absorption [120]. De plus, la formation de précipités de plus de 10 nm lors de dopages supérieur à la solubilité (10^{18} at.cm⁻³) a pour conséquence l'extinction des propriétés de luminescence. La figure 1.24 montre que l'intensité de photoluminescence à 1,54 μ m (figure 1.24.a), c'est-à-dire pour la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, s'améliore dans un premier temps jusqu'à des températures de recuits de 1000°C (figure 1.24.b), puis diminue au-delà alors que le temps de vie atteint un plateau d'environ 15 ms dès 700°C. L'image de MET de l'échantillon recuit pendant 1h à 1200°C présentée sur la figure 1.24.c montre que ce phénomène est dû à la formation de précipités d'erbium dans la silice (figure 1.24) [121].

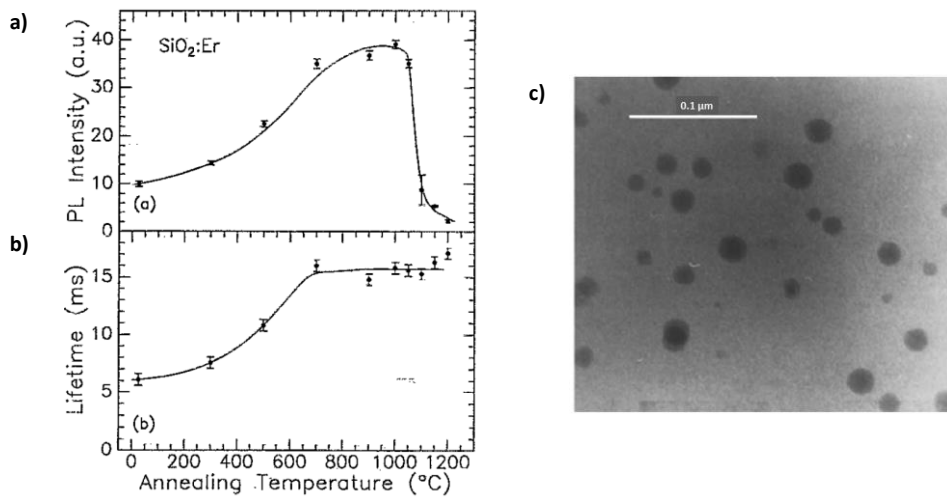


Figure 1.24: Intensité de photoluminescence à 1,54 μm (a) et temps de vie (b) en fonction de la température de recuit du dopage à 0,1% d'ions Er implantés dans la silice. Image MET (c) de l'échantillon recuit à 1200°C pendant 1h. dans la silice. Tiré de [121].

Notons cependant que même lorsqu'ils ne précipitent pas, l'utilisation des atomes d'erbium comme dopant – généralement entourés d'atomes d'oxygène lorsqu'ils sont dans une matrice de silice – ne peut se faire pour des fibres optiques trop courtes (inférieures au micromètre) car les distances ne sont pas suffisantes pour amplifier le signal optique [110].

Dans le but d'améliorer leurs propriétés d'émission, les ions Erbium sont insérés dans une matrice hôte possédant des nanoparticules de silicium – dont le procédé de formation a été décrit dans la section 1.2 – afin qu'il y ait un transfert d'énergie entre les nanoparticules et les atomes d'erbium qui sont alors excités de manière indirecte. Ce transfert, mis en évidence dans un premier temps par Kenyon et ses collaborateurs puis par Fujii et ses collaborateurs est décrit schématiquement sur la figure 1.25. Il peut être décrit comme étant un processus de transfert d'énergie résonant des ncSi vers le niveau d'énergie $^4I_{9/2}$ de l'ion erbium qui se désexcite vers le niveau $^4I_{13/2}$ puis émet un photon à 1,54 μm pour revenir à l'état fondamental, c'est-à-dire au niveau $^4I_{15/2}$ [78,122–127].

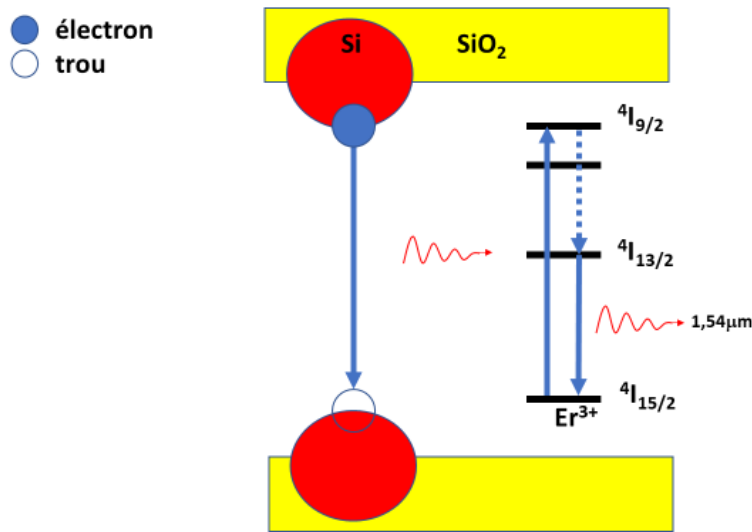


Figure 1.25 : Schéma représentant le processus de transfert d'énergie entre la nanoparticule de silicium et l'ion erbium puis sa désexcitation menant à une émission à 1,54 μm.

Par ailleurs, différentes études ont montré que si la nature cristalline ou amorphe des ncSi n'a pas ou peu d'influence sur le transfert d'énergie, ce n'est pas le cas de leur densité et leur taille. En effet, l'émission est optimale pour une grande densité de petits ncSi [52,124,126,128,129] mais également lorsque la distance qui les sépare de l'ion Er³⁺, appelée distance critique d'interaction, est égale à 0,5 nm dans le cas où la ncSi est amorphe et 2 nm dans le cas où elle est cristalline [89,130–132].

Au cours de sa thèse, G. Beainy a étudié les matrices de silices fortement dopées à l'erbium et dont l'excès de silicium a permis la formation de ncSi. Il a montré que le recuit conduit à la formation d'agrégats d'Er dont la composition dépend à la fois de la sursaturation initiale en Si, de la concentration en Er et des paramètres du recuit (temps et température). Dans tous les cas étudiés, la présence du silicate est responsable d'une diminution voire d'une perte de la luminescence [90]. Par exemple, la figure 1.26 montre l'évolution de l'émission de photoluminescence à 1,54 μm en fonction du temps et de la température de recuit de différents échantillons. Nous pouvons voir que pour un recuit à 1100°C, favorable à la formation de ncSi, il y a une perte de signal de luminescence de l'erbium qui peut s'expliquer par la présence du silicate Er₂Si₂O₇ tandis qu'à des températures plus faibles (600 et 900°C), on retrouve bien un signal de luminescence à 1,54 μm. Par la suite, l'auteur montre qu'il n'y a

pas de luminescence à 760 nm liée comme expliqué précédemment au transfert d'énergie entre les ncSi et les ions erbium [90].

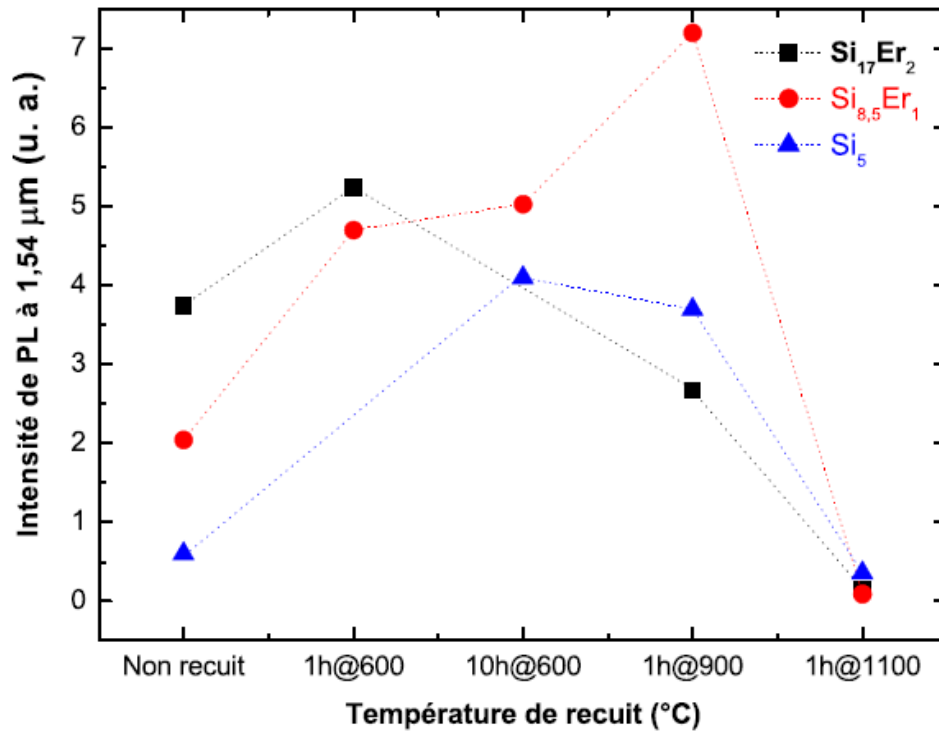


Figure 1.26 : Courbes représentant l'intensité de PL à 1,54 µm de différents échantillons dopés à l'erbium en fonction de la température et du temps de recuit. Tiré de [90].

3.3 Les silicates d'erbium

Comme nous avons pu le voir, du fait de sa faible solubilité dans la silice, l'erbium a tendance à former des précipités dont l'activité optique est réduite voire inexistante [89,90,133]. Cependant, il a été montré que la formation de certains silicates, composés de terres rares dont la solubilité est 100 à 10⁶ fois plus importante que dans la silice, permet d'améliorer l'émission de photoluminescence [134–138].

Le diagramme de phase du pseudo-binaire Er₂O₃-SiO₂ présenté sur la figure 1.27 nous permet d'identifier les domaines de température et composition dans lesquels nous pouvons retrouver les différentes phases formées selon la composition en Er₂O₃ et SiO₂ [139]. Ainsi, parmi ces

structurales de ce silicate ont permis de mettre en évidence l'existence de différents polymorphes dont certains sont luminescents.

3.4 La cristallographie des silicates d'erbium

3.4.1 Structures polymorphiques $\text{Er}_2\text{O}_3 - 2(\text{SiO}_2)$

Différents travaux et notamment ceux de Felsche et ses collaborateurs [144,145] ont permis de mettre en évidence l'existence de différents types de polymorphes de silicates de terres rares dont la stabilité dépend de la température à laquelle le composé se forme. La figure 1.28 représente les zones de stabilité des structures formées par les 14 composés de disilicates de terres rares pour une gamme de température allant de 900 à 1800°C. Nous pouvons voir qu'il existe 7 types de structures (A à G) dont les paramètres de maille et le groupe d'espace diffèrent. Le composé auquel nous nous intéressons, à savoir le disilicate d'erbium cristallise dans trois différents types de structures : Type B jusqu'à 1050°C, Type C de 1050 à 1350°C et enfin le Type D à partir de 1350°C.

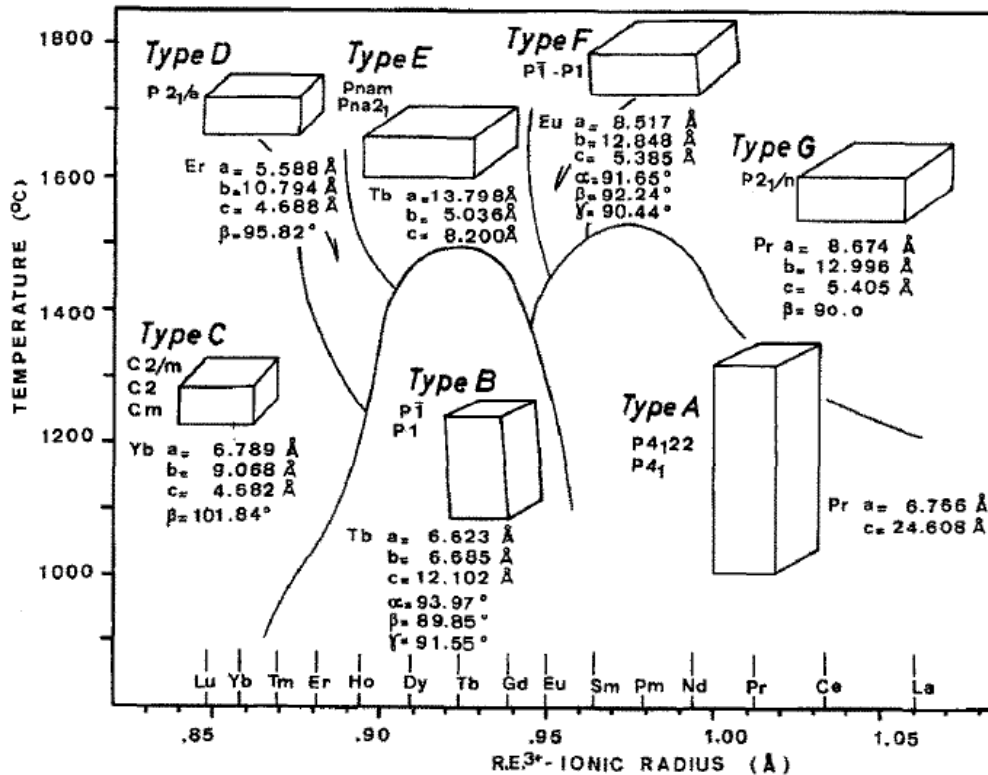


Figure 1.28 : Graphique représentant les zones de stabilité des différents types de polymorphes des disilicates de terre rare ainsi que leurs paramètres de maille. Tiré de [145].

Le polymorphe B- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est un composé triclinique de groupe d'espace $P\bar{1}$. C'est un polyèdre qui se présente sous la forme $\text{Er}_4(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{SiO}_4)$, composé d'une chaîne isolée de Si_3O_{10} et d'un tétraèdre SiO_4 . La figure 1.29 représente le composé $\text{Ho}_4(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{SiO}_4)$ dont la structure est similaire à celle du polymorphe contenant de l'erbium et permet de se rendre compte de la singularité de cette structure qui ne possède pas de double tétraèdre Si_2O_7 comme les autres types de structure.

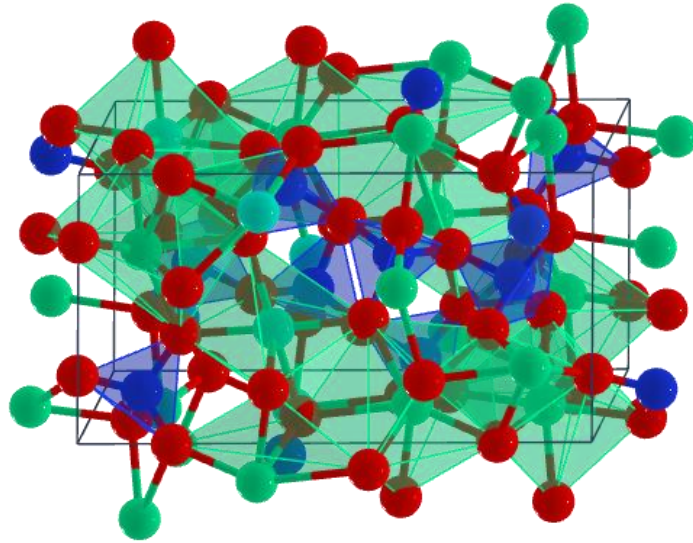


Figure 1.29 : Structure cristalline de type B du composé $\text{Ho}_4(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{SiO}_4)$ (avec Ho en vert, Si en bleu et O en rouge).

Les polymorphes C- et D- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en revanche, sont des monocliniques dont les groupes d'espaces sont respectivement $C2/m$ et $P2_1/c$. Comme nous pouvons le voir figure 1.30, ces deux structures ont la particularité d'avoir des angles de 180° entre les liens Si-O-Si. Dans ces configurations, les ions erbium se situent au centre des octaèdres et les ions silicium au centre des tétraèdres.

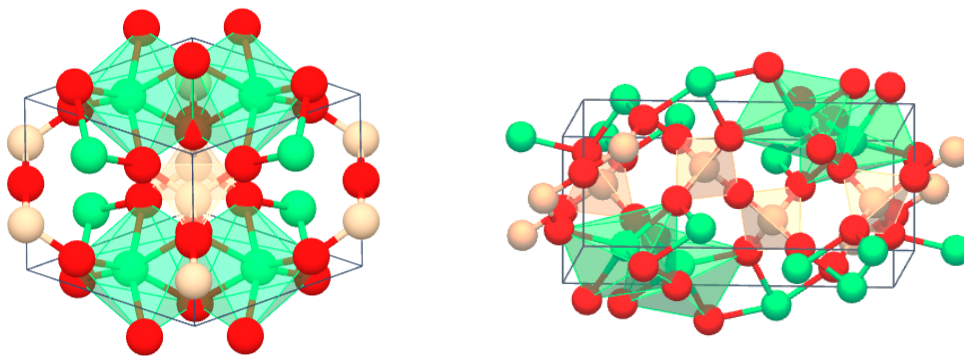


Figure 1.30 : Structure cristalline des polymorphes C- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et D- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (avec Er en vert, O en rouge et Si en beige).

3.4.2 Structures contenant le groupement isolé SiO_4

Parmi les structures contenant le groupement isolé SiO_4 , on en compte deux types possibles pour la cristallisation de l'erbium. Ces deux structures sont le composé $\text{B-Er}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ dont le groupe d'espace est $I2/c$ et le composé $7\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ qui cristallise dans une structure de type apatite dont le groupe d'espace est $P6_3/m$. La particularité de la structure de type oxyapatite est qu'elle présente un cation déficient et qu'elle prend donc la forme : $\text{Er}_{9.33}\square_{0.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Les oxyapatites sont composés de tétraèdres de SiO_4 formant un petit tunnel – que nous pouvons voir figure 1.31 – dans lequel est inséré la terre rare ou un grand tunnel dans lequel il y a 6 atomes de terre rare entourant un atome d'oxygène.

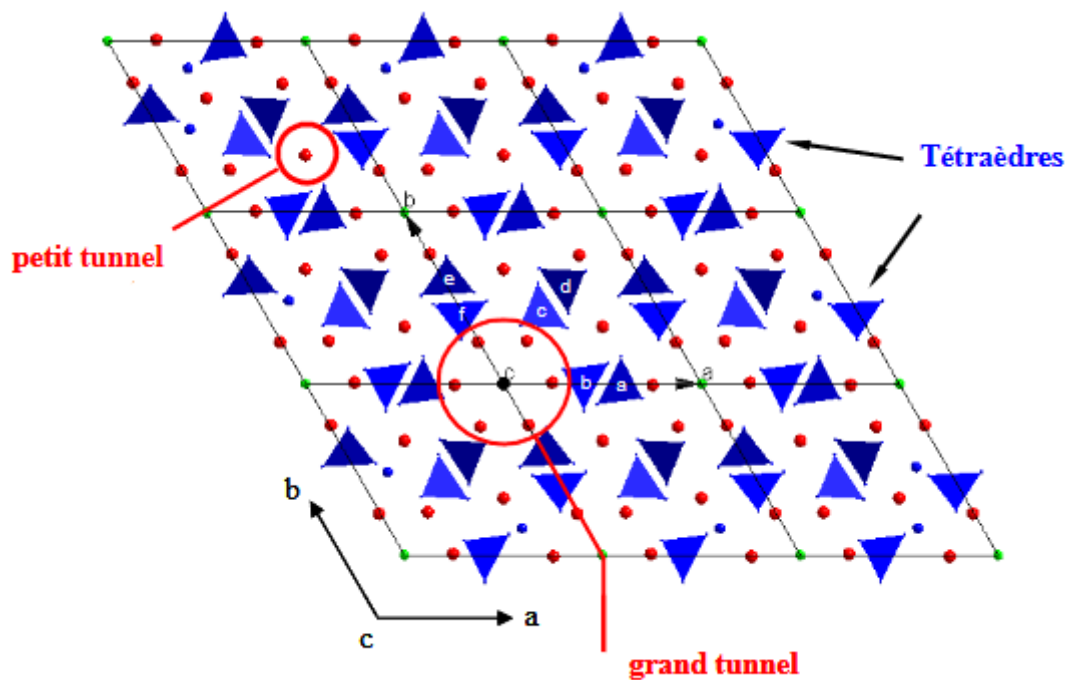


Figure 1.31 : Structure type d'un oxyapatite. Tiré de [146].

La figure 1.32 illustre la structure cristalline du composé $\text{B-Er}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ où nous pouvons voir les tétraèdres isolés SiO_4 ainsi que les oxygènes non liés aux atomes de silicium mais entourés de quatre atomes d'erbium et formant ainsi également des tétraèdres.

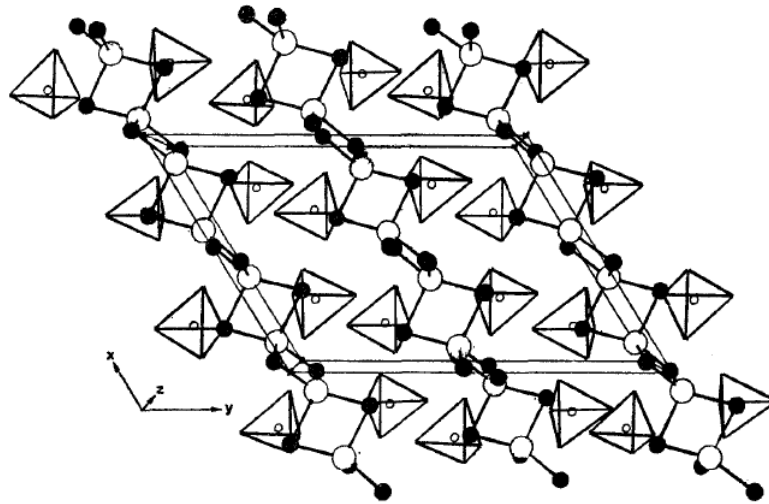


Figure 1.32 : Structure cristalline de type B- $\text{Er}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ établie à partir du modèle analogue $\text{B-Yb}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$. Tiré de [144].

3.4.3 Changement de phase B- \rightarrow C- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

D'autres études ont mis en évidence une transition de la phase cristalline B- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ vers la phase C- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ lors de recuits à haute température. Gao et ses collaborateurs [147,148] ont montré que pour un recuit de 1200°C suffisamment longs, nous observons ce changement de structure responsable d'une baisse de l'émission de luminescence des silicates d'erbium. La figure 1.33 représente les spectres DRX de films de Er-Si-O élaborés par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence puis recuits à des températures allant de 900°C à 1200°C . Ainsi, nous pouvons voir qu'en dessous de 1000°C , la phase est amorphe et qu'elle cristallise dans la phase B- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ à partir de 1000°C et que le changement de phase s'opère lors d'un recuit long (30 mn) à 1200°C . En effet, lors du recuit à 1200°C pendant 1 minute, les auteurs observent toujours la phase cristalline B- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

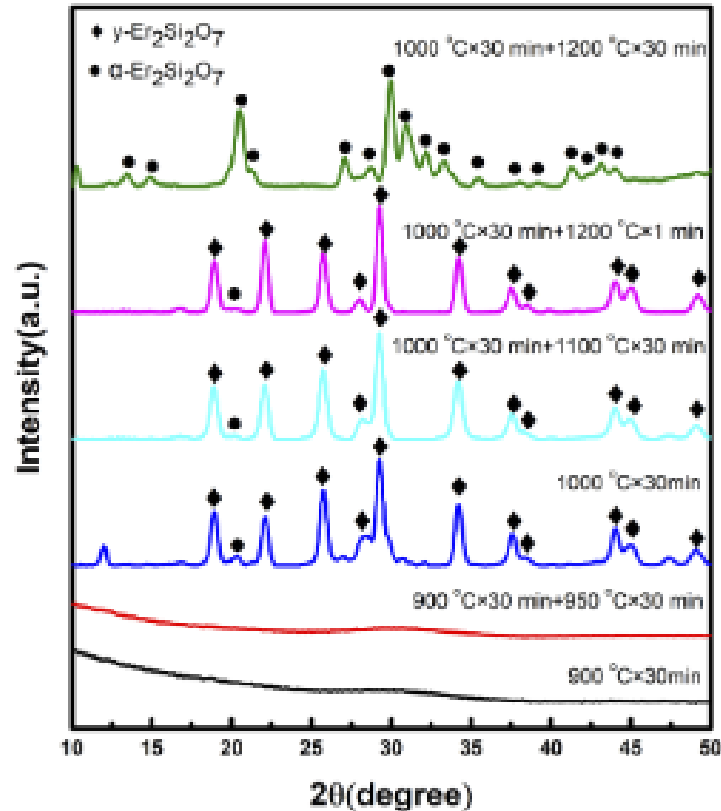


Figure 1.33 : Spectre DRX de couches minces Er-Si-O recuits à différentes températures et temps différents. Tiré de [148].

Par la suite, Gao et ses collaborateurs montrent que pour une excitation à 980 nm, dont la longueur d'onde n'est pas résonnante avec le niveau d'énergie $^4I_{11/2}$, l'échantillon composé uniquement de la phase C- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ présente une intensité de photoluminescence plus faible et une décroissance plus rapide que la phase B- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [147]. Par ailleurs, les auteurs montrent que même si la phase C- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ possède le plus grand nombre de sites actifs, son intensité d'émission de photoluminescence est affaiblie par ses mauvaises propriétés optiques.

4. Conclusion et objectifs sur l'étude du dopage

Ce premier chapitre nous a permis de faire le point sur les différentes études menées afin d'améliorer les propriétés optiques et électriques des semi-conducteurs. Ainsi, nous avons dans un premier temps vu les effets de la réduction en taille du silicium lors du passage du

massif aux nanoparticules. Puis nous avons vu les modifications permises par les dopages de type N et P et par le dopage aux ions de terres rares et particulièrement à l'erbium. Enfin, nous avons également pu voir les différents champs d'applications qu'offrent ces améliorations dans les domaines de l'électronique et de la photonique.

Cependant, nous avons également vu qu'il reste des verrous à lever tels que le contrôle des paramètres influents sur la position des dopants et la taille des ncSi ou encore la compréhension des propriétés liées aux phases silicates.

L'objectif global de ce travail de recherche concerne donc la corrélation structurelle et optique de films minces semi-conducteurs dopés pour des applications photoniques. Nous allons pour cela nous concentrer sur l'influence du processus d'élaboration et du traitement de recuit sur la diffusion du dopant pour comprendre et améliorer les propriétés optiques. Ces matériaux seront étudiés à l'échelle atomique par sonde atomique tomographique et microscopie électronique en transmission pour comprendre la nanostructure. La corrélation avec les propriétés optiques est étudiée par cathodo- et photo-luminescence afin de comprendre les phénomènes qui sont à l'origine de ces propriétés. Ainsi, nous pourrions déterminer la cinétique du dopage et l'activation des dopants dans la nanostructure.

Pour cela, nous allons dans un premier temps étudier les propriétés structurales et optiques de couches minces de silice hyperdopées à l'erbium et ayant subi différents traitements thermiques. Cette étude nous permettra de comprendre l'influence de la quantité de dopant introduite mais également l'influence du traitement thermique sur la structure afin de la corréler avec les propriétés optiques observées.

Dans un second temps, nous allons nous intéresser au dopage au phosphore de multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ avec différentes concentrations et différentes tailles de couches afin de comprendre le rôle joué par les différents paramètres sur la croissance des ncSi mais également afin de déterminer la position des dopants et leur impact sur les propriétés de ces matériaux.

Chapitre 2 : Élaboration et caractérisation structurale et optique des échantillons

1. Principe de la Sonde Atomique tomographique	80
1.1 L'évaporation par effet de champ	80
1.2 Spectrométrie de masse à temps de vol	82
1.3 Reconstruction tridimensionnelle	86
1.4 Aberrations de trajectoires	89
2. Méthodes de traitement des données issues des analyses en SAT	91
2.1 Mesures de composition	92
2.2 Identification des précipités	93
2.3 Distribution de taille des nanocristaux	94
2.4 Densité des nanocristaux	97
2.5 Test d'homogénéité	98
2.6 Isoconcentration	101
2.7 Profil d'érosion	102
3. Étude chimique et cristallographique en Microscopie Électronique en Transmission	105
4. Préparation des échantillons pour les analyses en SAT et en MET	107
5. Étude des propriétés optiques	110
5.1 Cathodoluminescence	110
5.2 Photoluminescence	112
6. Élaboration et préparation des échantillons de l'étude	113
6.1 Élaboration des couches minces dopées à l'Erbium	113
6.2 Élaboration des multicouches SiO _x /SiO ₂ dopées au Phosphore	115
7. Description des échantillons étudiés	116

L'amélioration des propriétés optiques et électriques des matériaux dopés passe par l'étude des propriétés chimiques et structurales ainsi que la compréhension de l'influence des différents paramètres d'élaboration. Ainsi, pour répondre à cette problématique, nous avons principalement axé notre travail sur l'utilisation de la sonde atomique tomographique pour la caractérisation chimique et structurale et sur la cathodoluminescence pour la caractérisation optique. Des techniques complémentaires telles que la microscopie électronique en transmission ou encore la photoluminescence ont également été utilisées afin de compléter nos observations.

Ce second chapitre présentera la démarche expérimentale entreprise tout au long de ce travail de thèse afin d'étudier nos matériaux. Pour cela, nous allons dans un premier temps nous intéresser aux différentes techniques permettant l'analyse structurale et chimique, à savoir la sonde atomique tomographique via la description de son principe fondamental et du traitement des données issues des analyses ainsi que la microscopie électronique en transmission. Nous présenterons également les étapes de préparation des échantillons nécessaires pour ces techniques. Par la suite, nous présenterons les techniques de caractérisation optiques que nous avons utilisées, que sont la cathodoluminescence et la photoluminescence. Enfin, nous terminerons ce chapitre sur la description des méthodes d'élaboration employées pour la fabrication des matériaux que nous avons étudiés ainsi que leur brève description.

1. Principe de la Sonde Atomique Tomographique

Afin d'étudier le lien entre les différentes propriétés physiques et la structure des matériaux, nous avons opté pour l'analyse par sonde atomique tomographique. En effet, cette technique permet d'obtenir des informations précises notamment sur la présence et la localisation des dopants et cela à l'échelle atomique. Ainsi, elle vient en complément d'autres types d'analyses telles que la microscopie électronique, la diffraction au rayons X ou encore la spectroscopie de luminescence.

La sonde atomique tomographique, dont le principe physique, développé par E. W. Müller [149], repose sur l'évaporation par effet de champ, est un instrument permettant la reconstitution en trois dimensions de la distribution des atomes dans un matériau. De ce principe, a découlé dans un premier temps le microscope à effet de champ puis dans un second temps la sonde atomique. Les analyses en sonde atomique ont évolué au cours du temps pour passer d'une analyse 1D des matériaux métalliques à une reconstruction en 3D [150]. Sa technologie s'est également développée pour permettre l'analyse de matériaux semi-conducteurs, diélectriques ou isolants grâce à l'utilisation de l'évaporation assistée par laser alors qu'il n'était autrefois possible d'analyser que des matériaux conducteurs [151–155].

Ainsi, le travail effectué au cours de cette thèse a été réalisé à l'aide de la sonde atomique tomographique grand angle assistée par laser LAWATAP, commercialisée par la société CAMECA.

Dans la suite de cette partie, nous présenterons les principes fondamentaux du fonctionnement de la sonde atomique tomographique décrits également dans différents ouvrages de référence [156–159].

1.1 L'évaporation par effet de champ

L'évaporation par effet de champ consiste à ioniser les atomes en surface d'un matériau via l'application d'un champ électrique intense à son extrémité. Afin d'obtenir ce champ intense, il est nécessaire de préparer au préalable le matériau sous forme d'une pointe dont le rayon de courbure R en extrémité ne dépasse pas 50 nm. L'échantillon est ensuite introduit dans une enceinte sous ultravide (d'environ $1,33 \cdot 10^{-8}$ Pa à une température de 80 K et auquel

on applique une haute tension pouvant atteindre 14 kV. Ainsi, il s'agit de créer un champ électrique (E) à l'apex de la pointe, dont l'intensité est suffisante pour évaporer les atomes de surface par ionisation. Cette intensité est donnée par l'équation :

$$E = \frac{V}{\beta R} \quad (2.1)$$

avec V le potentiel continu appliqué à la pointe, β le facteur de champ – compris entre 2 et 8 – dépendant de la forme de la pointe et de son environnement électrostatique et R le rayon de courbure de la pointe.

La figure 2.1 représente le diagramme d'énergie du potentiel atomique et les diagrammes d'énergies des potentiels ioniques en présence et en l'absence de champ électrique. Lorsqu'il n'y a pas de champ électrique, l'énergie nécessaire à l'évaporation d'un atome (Q_0) est donnée par la relation suivante :

$$Q_0 = \Lambda + I_0 - \varphi_e \quad (2.2)$$

Où Λ est l'énergie de sublimation, I_0 l'énergie de première ionisation de l'atome et φ_e le travail de sortie de l'électron.

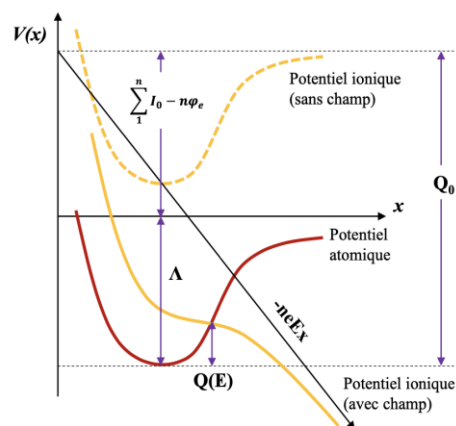


Figure 2.1 : Diagrammes d'énergies des potentiels atomique et ioniques avec ou sans champ électrique.

Lorsqu'un champ électrique intense - d'une dizaine de volts par nanomètre – est appliqué sur la pointe, la barrière énergétique à franchir pour permettre l'ionisation de l'atome $Q(E)$ est réduite et peut s'écrire sous la forme :

$$Q(E) = Q_0 \left(1 - \frac{E}{E_{evap}} \right) \quad (2.3)$$

Où E est le champ électrique et E_{evap} le champ critique d'évaporation à partir duquel la barrière énergétique est nulle. Lorsque cette valeur critique est atteinte, l'évaporation des atomes se produit de manière continue.

Le champ d'évaporation critique est intrinsèque à chaque matériau car il dépend aussi bien de sa nature chimique que de son environnement atomique (liaisons, cristallographie...). Lorsqu'ils sont évaporés, les atomes ionisés sont accélérés en suivant les lignes de champ jusqu'à impacter un détecteur sensible à la position et résolu dans le temps (figure 2.2).

1.2 Spectrométrie de masse à temps de vol

La spectrométrie de masse à temps de vol, principe à partir duquel sont identifiés les ions évaporés lors de l'analyse en SAT, consiste à mesurer le temps de vol d'un ion, sachant à quel moment il s'évapore de la pointe et connaissant la distance qu'il parcourt pour rejoindre le détecteur. Ce principe est schématisé sur la figure 2.2.

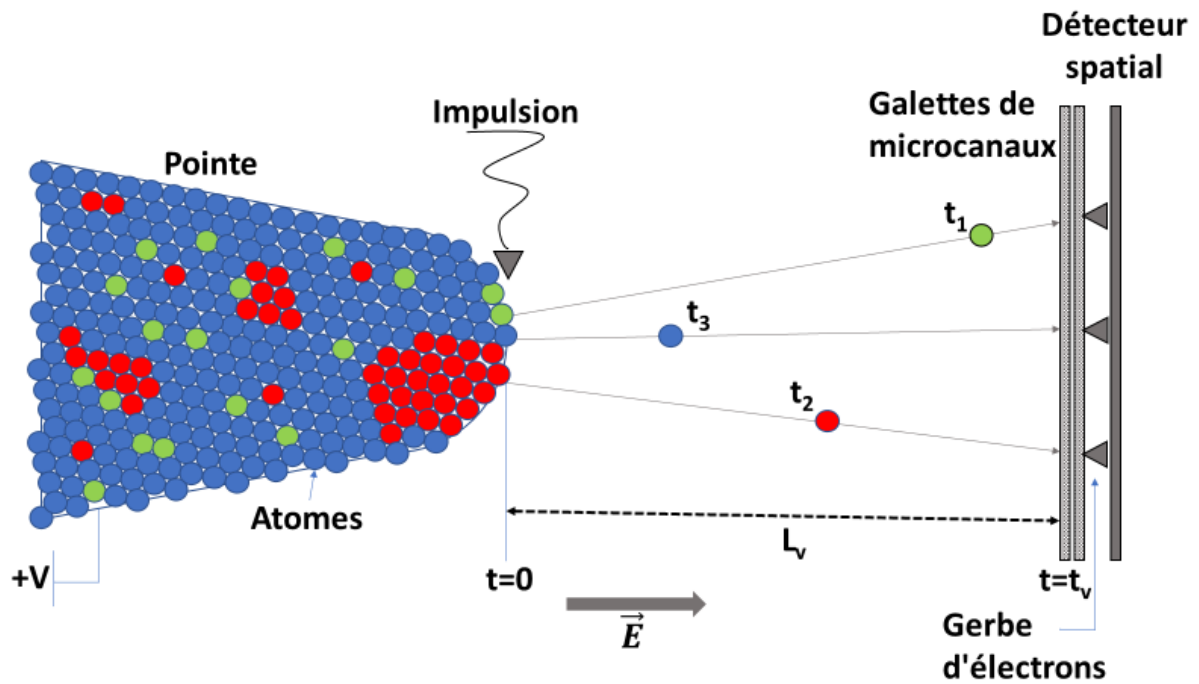


Figure 2.2 : Schéma représentant l'évaporation des atomes ionisés suivant les lignes de champ jusqu'à leur impact sur le détecteur.

Lors de l'analyse, les atomes ne s'évaporent pas en continu car le champ électrique est légèrement inférieur au champ d'évaporation de la pointe. Ainsi, les atomes sont ionisés par des impulsions électriques dans le cas d'une sonde atomique classique et par des impulsions laser femtoseconde dans le cas d'une sonde atomique assistée par laser. Ainsi, chaque impulsion appliquée à la surface de la pointe peut provoquer le départ d'un ion.

Par la suite, les ions vont suivre la trajectoire des lignes de champ jusqu'à impacter un couple de deux galettes de micro-canaux dont le rôle est de transformer cet impact isolé en une gerbe d'électron elle-même transférée à un détecteur aDLL (advance Delay Line Detector) sensible à la position de l'impact.

En pratique, pour déterminer la nature chimique des atomes ionisés, on considère que lors de l'ionisation, l'atome a une énergie potentielle E_p telle que :

$$E_p = neV \quad (2.4)$$

avec n l'état de charge de l'ion, e la charge élémentaire et V le potentiel continu appliqué sur la pointe.

Une fois évaporé, l'énergie potentielle de l'ion est considérée comme entièrement convertie en énergie cinétique E_c dont l'expression est :

$$E_c = \frac{1}{2}Mv^2 \quad (2.5)$$

avec M la masse atomique de l'ion et v sa vitesse que l'on considère comme étant acquise dès lors qu'il quitte la pointe au vu de la durée de vol de l'ordre de quelques centaines de nano-secondes.

En tenant compte de la loi de conservation de l'énergie ($E_p = E_c$) et de la relation $v = \frac{L_v}{t_v}$ avec L_v la longueur de vol correspondant à la distance entre la surface de la pointe et les galettes de micro-canaux et t_v le temps de vol, on obtient l'équation du rapport masse sur charge suivante :

$$\frac{M}{n} = 2eV \left(\frac{t_v}{L_v} \right)^2 \quad (2.6)$$

Connaissant la longueur de vol, qui est d'environ 10 cm dans la sonde que nous utilisons, et le temps de vol qui est mesuré, il est aisé de calculer ce rapport pour chaque ion afin d'en identifier sa nature chimique.

Cependant, il faut savoir que le détecteur possède un rendement Q d'environ 62% lié à la surface ouverte des galettes de micro-canaux, c'est-à-dire que seuls 62% des atomes évaporés sont détectés lors de leur impact sur les galettes.

Tout au long de l'analyse, l'impact de chaque ion donne lieu au calcul d'un rapport M/n qui est reporté sur un spectre de masse. L'indexation des pics caractéristiques du spectre permet d'identifier les molécules, les ions ainsi que leurs isotopes.

Lors de la pénétration du champ électrique dans le matériau métallique, les atomes s'évaporent individuellement et par plan. Mais, lors de l'analyse des semi-conducteurs ou des isolants, du fait de la pénétration plus en profondeur du champ, les atomes peuvent s'évaporer sous forme d'ions moléculaires. Ainsi, il est nécessaire d'indexer les spectres de masse en prenant en compte ce phénomène. Lorsque les atomes ionisés s'évaporent, il peut également y avoir le phénomène de post-ionisation qui fait perdre des électrons à l'atome par effet tunnel.

La figure 2.3 représente le spectre de masse typique d'un échantillon de SiO_x dopé à 10 at.% d'erbium. On peut voir que le silicium s'est évaporé sous la forme d'ions dont l'intensité des pics et donc la quantité détectée pour chaque isotope est en accord avec leur abondance naturelle : 92,22 % pour Si^{28} , 4,69% pour Si^{29} et 3,09% pour Si^{30} . Les différents ions détectés sont Si^+ , Si^{2+} et Si^{3+} ainsi que les ions moléculaires SiO^{2+} , SiO^+ , SiO_2^{2+} et SiO_2^+ . Notons que la limite de détection de la sonde ne permettant pas une identification des pics des isotopes de l'oxygène, il n'est détecté que sous forme O^{16} . Ainsi on peut attribuer comme élément unique O_2^+ pour le pic de masse localisé à 32 u.m.a. tandis que le pic situé à 16 uma peut représenter O^+ ou O_2^{2+} . Il s'agit alors d'étudier de manière plus approfondie ce type de pic avant de l'attribuer. Dans le cas présent, des études ont montré que dans les échantillons d'oxyde de silicium, l'attribution du pic à 16 u.m.a. à l'ion O_2^{2+} permet d'être en accord avec la composition attendue [152,153]. Enfin, ce sont les ions Er^{2+} , Er^{3+} , ErO^{2+} , ErSiO_2^+ et SiEr^{3+} qui ont été détectés dans le cadre de l'évaporation de l'erbium.

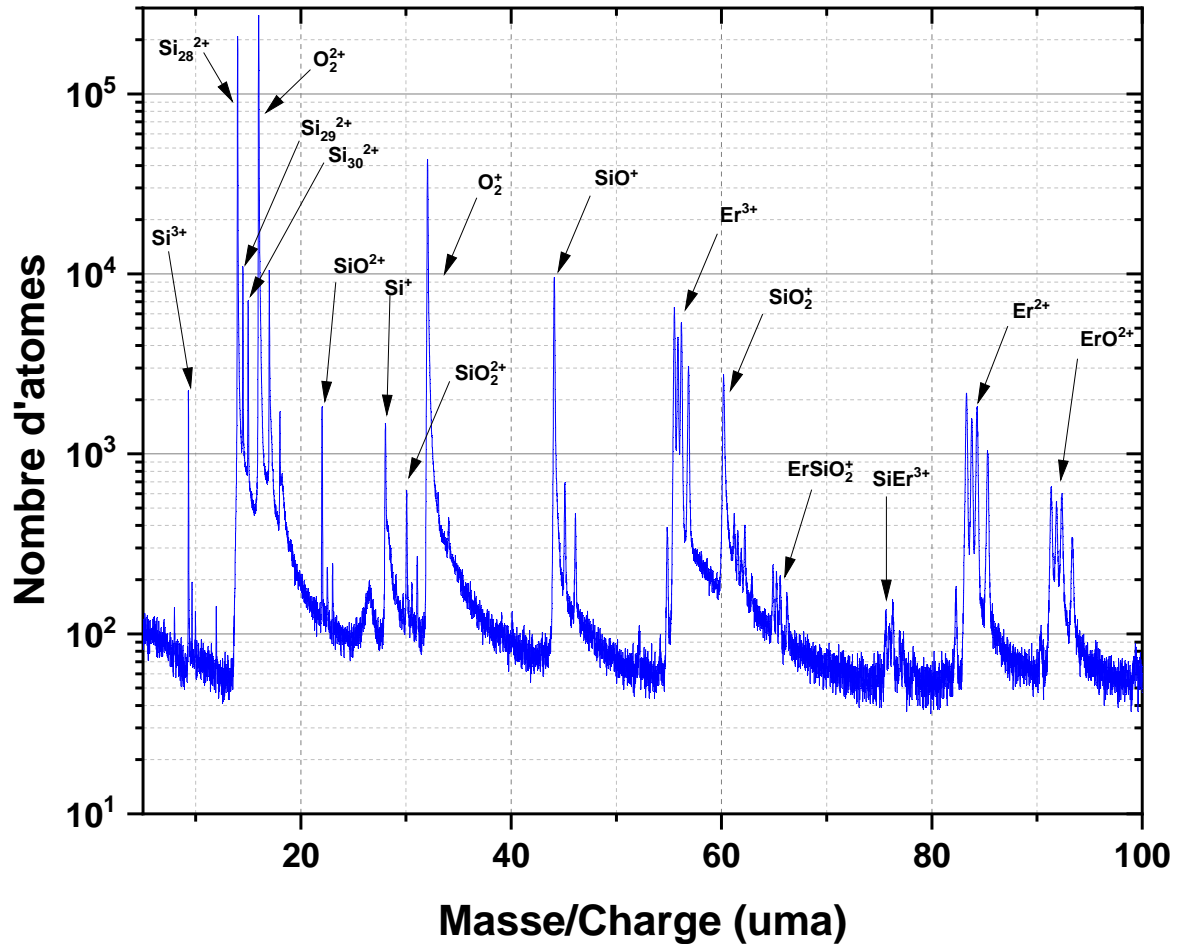


Figure 2.3 : Spectre de masse typique obtenu après analyse d'un échantillon de SiO_x dopé à 10 at.% d'erbium.

Notons que des travaux antérieurs à cette thèse ont permis d'identifier les paramètres optimaux pour l'analyse de matériaux à base de silice par SAT assistée par laser [154]. Ainsi, les paramètres qui nous permettent de mesurer des compositions en accord avec les compositions réelles sont : l'utilisation d'impulsions laser UV d'une longueur d'onde de 343 nm pour des pulsations de 50 nJ et de 350 fs à une température d'échantillon de 80K.

1.3 Reconstruction tridimensionnelle

Lorsque l'échantillon est analysé atome par atome, une loi, dite de projection inverse, permet de remonter à la position initiale de ses derniers (soit la position dans le matériau) en connaissant les coordonnées (x,y) de l'impact de chaque ion sur le détecteur.

Ce principe, présenté sur la figure 2.4, illustre comment – par projection inverse des coordonnées (x,y) d'un ion, on peut déterminer la position initiale (X,Y) de l'atome. Pour cela, nous considérons le point de projection P comme point initial de la trajectoire de départ de l'ion. Ce point est situé à une distance $(m+1)R$ de la surface de la pointe avec m un facteur géométrique et R le rayon de courbure.

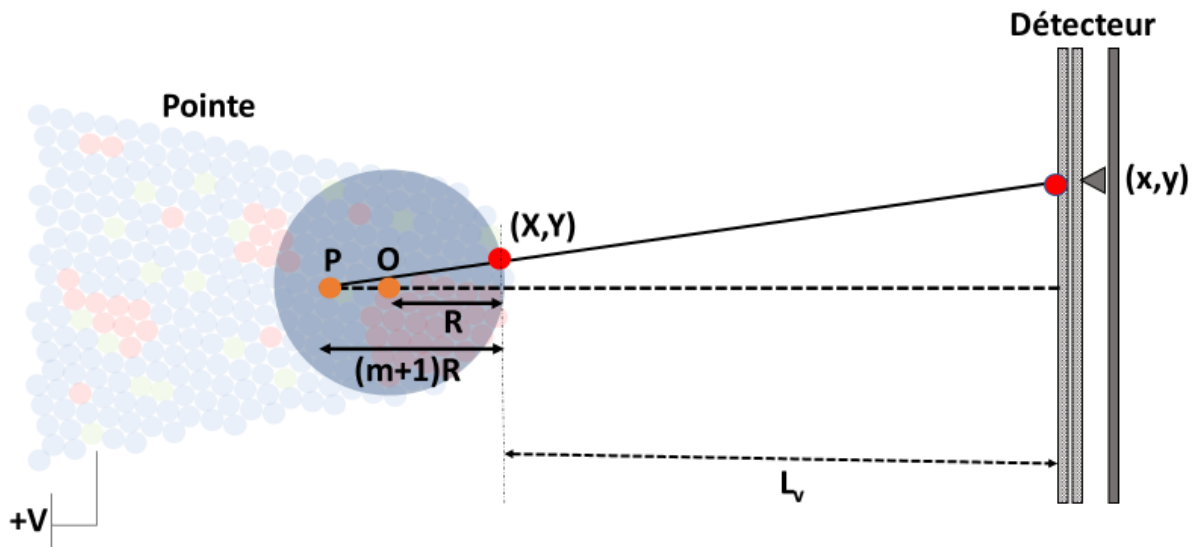


Figure 2.4 : Schéma de la projection lors d'une analyse en SAT permettant la reconstruction d'une pointe.

En prenant en compte la distance L_v séparant la surface de la pointe de la surface du détecteur, alors on peut définir le grandissement par la relation suivante :

$$G = \frac{L_v}{(m+1)R} \quad (2.7)$$

À partir de l'expression du champ électrique (équation 2.1), nous déterminons le grandissement à partir de l'expression suivante :

$$G = \frac{L_v E \beta}{(m+1)V} \quad (2.8)$$

Dès lors que le grandissement G est déterminé, nous pouvons calculer la position initiale de chaque atome comme suit :

$$X = \frac{x}{G} \quad \text{et} \quad Y = \frac{y}{G} \quad (2.9)$$

De l'ordre de 10^6 , le grandissement va diminuer au fur et à mesure de l'analyse. En effet, tout au long de l'analyse, le rayon de courbure de la pointe va augmenter, ce qui induit une diminution de G . Ceci s'explique par la nature non cylindrique de la pointe.

Notons également que ce phénomène implique l'augmentation du potentiel appliqué à l'apex de la pointe afin de conserver le champ électrique constant et continuer à évaporer les atomes.

Enfin, le calcul de la position en profondeur Z de l'atome se fait à partir du nombre d'ions détectés. En effet, lors de l'analyse, nous tenons compte du rendement de détection Q et du volume atomique évaporé V_{at} . Ainsi, nous pouvons incrémenter la profondeur z en quantité δz dépendant de la surface S de la tranche d'échantillon analysée (que nous calculons à partir du grandissement). Nous obtenons alors l'expression :

$$\delta z = \frac{V_{at}}{QS} \quad (2.10)$$

Chaque fois qu'un ion vient impacter le détecteur, nous parvenons finalement à retrouver par calcul ses coordonnées spatiales X , Y et Z ainsi que sa nature chimique. Ces différentes informations permettent alors une reconstruction tridimensionnelle de la pointe analysée avec une résolution atomique.

La figure 2.5 représente un exemple d'une reconstruction 3D d'une pointe analysée en SAT issue d'un échantillon de SiO_x dopé à l'erbium. On peut observer la distribution spatiale des atomes de silicium (figure 2.5.a), d'oxygène (figure 2.5.b) ou encore d'erbium (figure 2.5.c)

dans l'échantillon analysé et donc par analogie, dans le matériau étudié. Les figures 2.5.a, b et c se rapportent respectivement aux ions Si^+ , Si^{2+} et Si^{3+} pour le silicium, O_2^+ et ^{16}O pour l'oxygène et enfin aux ions Er^{2+} et Er^{3+} pour l'erbium dont nous pouvons retrouver les pics sur le spectre de masse (figure 2.3).

Ainsi, cette technique permet d'étudier la distribution atomique et la chimie à l'échelle nanométrique et de mettre en évidence la présence de phase nanométrique (nanocristaux de silicium dans cette exemple), la distribution des dopants, ou encore de mettre en évidence de séparations de phase à l'échelle atomique.

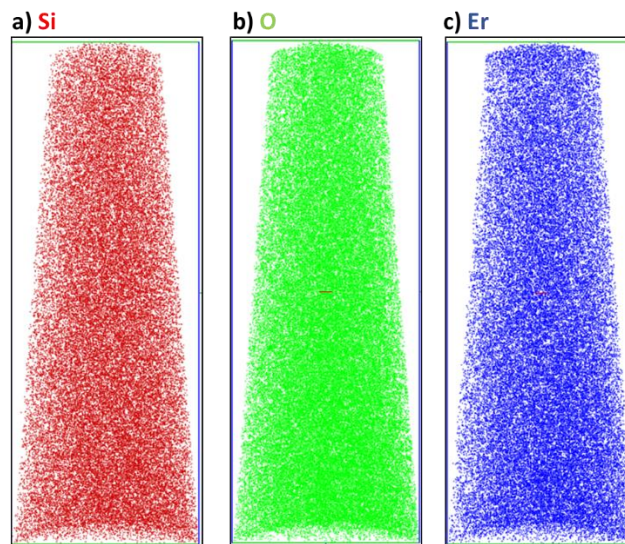


Figure 2.5 : Représentation de la répartition des atomes de silicium (a), oxygène (b) et erbium (c) de la reconstruction tridimensionnelle d'une pointe analysée en SAT de l'échantillon SiO_x dopé erbium d'un volume total analysé de dimensions $37 \times 37 \times 98 \text{ nm}^3$.

1.4 Aberrations de trajectoires

Une fois le volume analysé reconstruit en trois dimensions, il est fréquent de rencontrer différents types d'aberrations donnant lieu à une représentation erronée du volume analysé qu'il faudra par la suite corriger afin d'avoir des résultats pertinents. Ces aberrations, dites de trajectoire sont souvent dues à la présence de plusieurs phases différentes dans le volume dont les champs d'évaporation diffèrent les uns des autres. L'un des phénomènes les plus connus est le grandissement local [155] représenté figure 2.6 pour lequel les différences de champ

d'évaporation entre les phases peuvent induire localement des variations de rayon de courbure à la surface de la pointe entraînant ainsi une modification du grandissement G entre les deux phases.

Ainsi, nous pouvons observer deux cas différents dans un échantillon présentant une matrice α dans lequel il y a la présence d'un précipité β .

i) lorsque le champ d'évaporation E_β du précipité est inférieur à celui de la matrice E_α , l'évaporation du précipité – schématisé sur la figure 2.6.b – se fait plus rapidement, entraînant localement une modification du rayon de courbure, qui devient plus grand à la surface du précipité. Dès lors, la trajectoire des ions sera modifiée et leurs impacts seront concentrés sur une zone plus restreinte. Ainsi, une fois le volume reconstruit, le précipité apparaîtra comprimé suivant les axes x et y et le recouvrement de trajectoires peut générer l'introduction, dans le précipité, d'atomes provenant de la matrice.

ii) A l'inverse, lorsque le champ d'évaporation du précipité est supérieur à celui de la matrice, c'est la matrice qui s'évapore en premier. Ce phénomène, illustré sur la figure 2.6.c, va induire une diminution locale du rayon de courbure qui aura pour effet un éclatement de la trajectoire des ions et donc un élargissement de la représentation du précipité suivant x et y .

Notons que ces phénomènes étant déjà étudiés au sein du laboratoire pour des systèmes présentant des nanocristaux de silicium et des précipités de terre rare, nous utiliserons les mêmes méthodes de reconstruction et donc de correction de ces aberrations déjà mises en place [73,90,160].

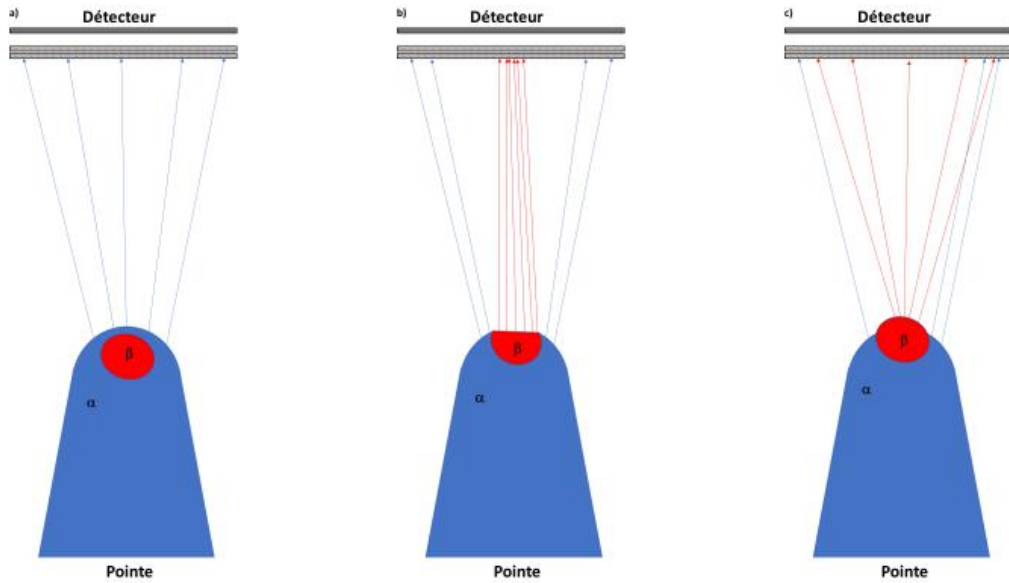


Figure 2.6 : Représentation schématique des différents types d'aberrations de trajectoires. (a) Illustration de la trajectoire des ions de la matrice lors de son évaporation normale, uniforme, avant atteinte du précipité. (b) Illustration de la trajectoire des ions lorsque le champ d'évaporation $E_{\beta} < E_{\alpha}$. (c) Illustration de la trajectoire des ions lorsque le champ d'évaporation $E_{\beta} > E_{\alpha}$.

2. Méthodes de traitement des données issues des analyses en SAT

Les données accessibles par la SAT permettent l'étude de la structure et de la composition d'un matériau à l'échelle atomique. En effet, les outils mis à disposition permettent de déterminer par exemple la présence de précipités et d'en connaître la composition, de localiser des dopants, d'étudier leur distribution ou encore d'étudier l'homogénéité des éléments qui la composent.

L'ensemble des données acquises par l'analyse en SAT sont traitées à l'aide du logiciel GPM3dSoft développé au sein du laboratoire. La suite de cette section explicite le principe de traitement des grandeurs que nous avons utilisées dans ce travail.

2.1 Mesures de composition

Les mesures de composition dans l'échantillon analysé en SAT sont déterminées en calculant le rapport $C_i = \frac{n_i}{N}$ entre le nombre d'atome de l'espèce i (n_i) et le nombre total N des atomes dans le volume sélectionné.

Nous calculons alors l'incertitude statistique ΔC_i associée à la mesure de la composition C_i qui dépend du volume sélectionné et donc du nombre d'atomes N :

$$\Delta C_i = 2 \sqrt{\frac{C_i(1-C_i)}{N}} \quad (2.11)$$

Ainsi, il est possible de calculer la composition de tout ou partie du volume de l'échantillon analysé. Lorsque nous souhaitons étudier un profil, la composition d'un précipité, celle de la matrice, d'une phase ou encore rechercher la présence de dopants dans un environnement précis, nous pouvons sélectionner une zone précise du volume analysé pour en calculer la composition.

Pour l'étude du profil de composition général (figure 2.7), il est nécessaire de sélectionner le volume étudié afin d'avoir le même nombre d'atomes dans chaque tranche. Notons que l'étude de la composition globale de l'échantillon permet de comparer les résultats obtenus avec les valeurs estimées lors de l'élaboration ou par d'autres techniques d'analyses.

La figure 2.7 montre un exemple de reconstruction et d'un profil de concentration issue de l'analyse d'un échantillon de multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$. Les cartographies des atomes d'oxygène et de silicium sont représentées sur les figures 2.7.a et 2.7.b. La figure 2.7.c représente le profil de composition au travers de l'empilement, c'est-à-dire les mesures de concentrations des espèces présentes – ici l'oxygène en vert et le silicium en rouge – le long de la direction d'analyse. Ainsi, nous retrouvons bien sur ce profil l'alternance des couches de SiO_2 et SiO_x .

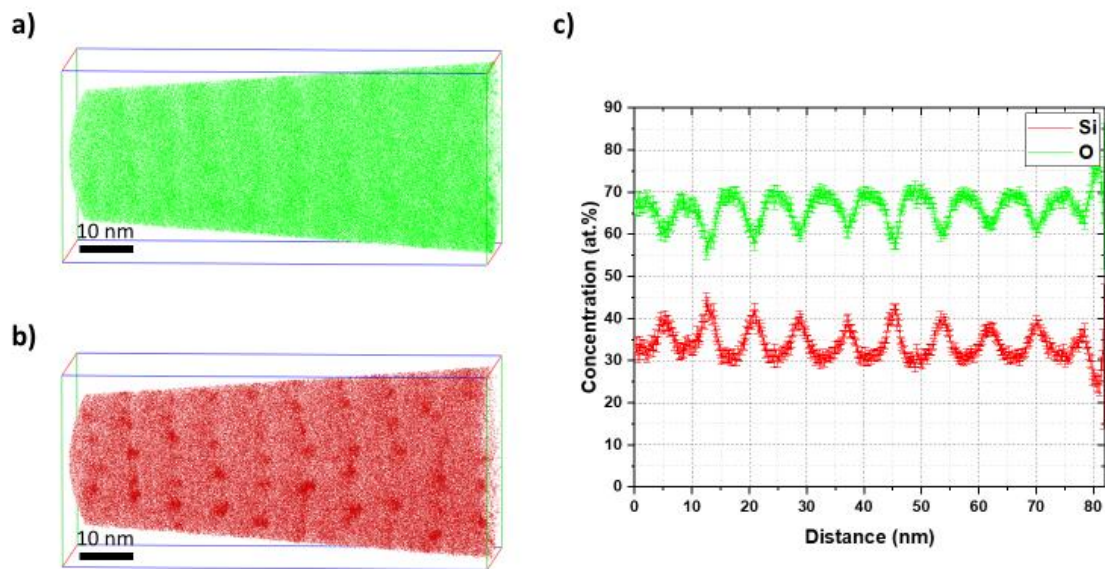


Figure 2.7 : Cartographie 3D des atomes d'oxygène (a) et de silicium (b) et profil de composition (c) dans un échantillon $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ dopé au phosphore.

2.2 Identification des précipités

Dans le cas où un matériau présente des précipités, comme par exemple des nanocristaux de silicium, nous devons identifier distinctement chaque précipité dans la matrice. Pour cela, le logiciel GPM3dSoft dispose d'un algorithme lui permettant d'identifier les précipités. Ainsi, l'algorithme que nous utilisons, dit d'iso-position procède en deux étapes :

La première consiste à décomposer le volume analysé en volume élémentaire de forme cubique de $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$ (dans notre cas) à l'intérieur desquels une composition atomique est calculée. Ensuite, une composition moyenne est calculée pour chaque élément composant le volume analysé par interpolation linéaire avec la composition des cubes voisins de l'atome pointé. Alors, cet élément se voit attribuer une concentration qui est comparée avec un seuil. Si sa concentration est supérieure au seuil, alors il est considéré comme faisant partie d'un précipité, sinon il sera considéré comme appartenant à la matrice.

La seconde étape, consiste quant à elle à séparer les précipités en analysant la distance qui sépare les atomes identifiés comme appartenant à un précipité. Pour cela, la distance entre

chacun de ces atomes est mesurée et comparée à une distance maximale définie comme étant la distance maximale séparant les atomes d'un même précipité. Si la distance mesurée entre deux atomes appartenant à un précipité est inférieure à d_{\max} , alors ils appartiennent au même précipité.

Notons également qu'une fois ces deux étapes terminées, le nombre d'atome présent dans un précipité est comparé à une valeur seuil N en deçà de laquelle ils sont considérés comme trop faibles. Ils ne sont alors pas considérés comme des précipités.

En effet, lorsque nous voulons étudier les nanocristaux seuls ou la matrice, on utilise l'algorithme d'identification des précipités puis nous séparons les deux en supprimant la matrice (figure 2.8.a) dans le cas de l'étude des précipités ou inversement, en supprimant les précipités (figure 2.8.b) dans le cas de l'étude de la matrice.

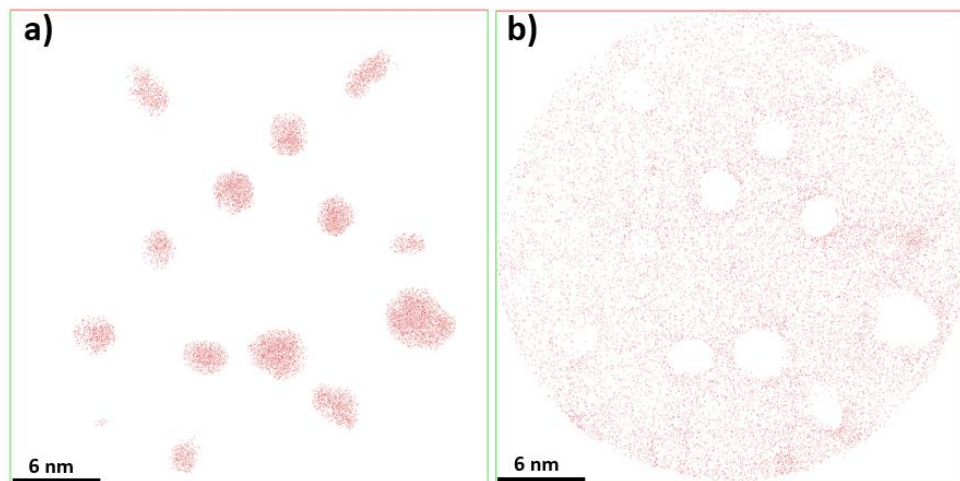


Figure 2.8 : Sélection d'une section transversale (couche SiO_x d'épaisseur 2 nm) dans la reconstruction 3D d'un échantillon $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ non dopé pour l'étude des précipités (a) ou de la matrice (b).

2.3 Distribution de taille des nanocristaux

L'étude des résultats obtenus à partir de l'algorithme d'identification d'amas du logiciel de traitement des données analysées en SAT nous permettent de calculer la taille des nanocristaux, notamment ceux de silicium dans notre cas.

En effet, cet algorithme nous a permis d'identifier individuellement chaque précipité, qui dans notre cas correspondent à un ncSi, pour lequel nous allons dès lors évaluer le nombre d'atomes N_{Si} dont il est constitué (Équation 2.12). Pour cela, en tenant compte du rendement de détection ($Q \approx 0,62$) et du phénomène de grandissement local – qui introduit artificiellement des atomes de la matrice dans le précipité [156] –, il faut soustraire le nombre d'atomes de silicium issus de la matrice $N_{Si\ matrice}$ au nombre d'atomes de silicium détectés dans le précipité $N_{Si\ détecté}$. Mais, ne pouvant différencier les atomes de silicium introduits artificiellement de ceux appartenant au précipité, nous estimons qu'ils correspondent à la matrice SiO_2 . En effet, nous avons vu précédemment que l'effet de grandissement local introduit artificiellement des atomes de Si et O appartenant à la matrice dans les ncSi. Alors, dans le cas des atomes de Si, nous les retirons en leurs associant un poids correspondant à la moitié des atomes d'oxygène détectés afin de corriger cet effet [157].

$$N_{Si} = N_{Si\ détecté} - N_{Si\ matrice} = N_{Si\ détecté} - \frac{1}{2}N_{O\ détecté} \quad (2.12)$$

Dans le cas de l'étude de la quantité de dopants dans les précipités N_D , nous pouvons calculer leur nombre de la même manière que précédemment mais en considérant que les atomes de dopants appartenant en réalité à la matrice $N_{D\ matrice}$ correspondent à la fraction de composition dans la matrice de dopant C_D par rapport à celle de l'oxygène C_O ramenée à la quantité d'oxygène détectée également dans la matrice.

$$N_D = N_{D\ détecté} - N_{D\ matrice} = N_{D\ détecté} - \frac{C_D}{C_O}N_{O\ détecté} \quad (2.13)$$

En accord avec les observations faites par microscopie électronique en transmission sur des couches minces Si/SiO₂ [156,158], nous considérons que les nanocristaux de silicium formés sont sphériques. Nous pouvons alors calculer le diamètre d de ces derniers à partir des volumes atomiques du Si (V_{Si}) et des dopants V_D .

$$d = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} (N_{Si} \cdot V_{Si} + N_D \cdot V_D)} \quad (2.14)$$

Il convient également de calculer l'incertitude sur le diamètre, liée à la mesure du nombre d'atomes de silicium et de dopant dans le nanocristal. Par conséquent, la relation permettant de le quantifier tiens compte de l'introduction artificielle d'atomes dû à l'effet de grandissement local.

$$\Delta d = \left| d - 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} ((N_{Si} \pm N_{Si\ matrice}) \times V_{Si} + (N_D \pm N_{D\ matrice}) \times V_D)} \right| \quad (2.15)$$

Dès lors, nous pouvons établir la taille moyenne ainsi que la distribution en taille des nanocristaux de silicium afin d'étudier les paramètres qui influencent ces dernières. La figure 2.9 représente la distribution en taille des particules de silicium formées après recuit d'un échantillon composé de l'alternance de couches SiO₂ et SiO_x. Ainsi, nous observons que le diamètre des particules est compris entre 1,5 et 5,5 nm dont les principaux se situent autour de 3 nm.

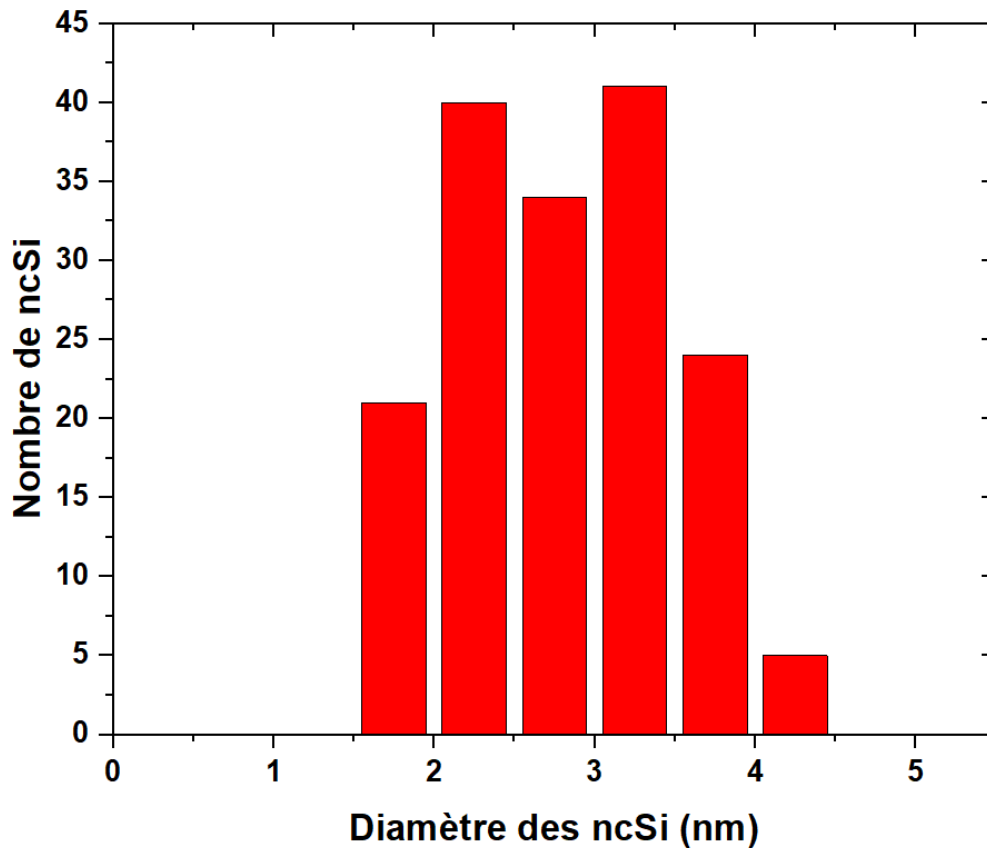


Figure 2. 9 : Graphe de la distribution en taille de ncSi dans un échantillon constitué de multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ dopées P puis recuit.

2.4 Densité numérique des nanocristaux

Nous avons rappelé dans le chapitre 1 les liens étroits entre les caractéristiques des nanocristaux et les propriétés physiques. Il est fondamental de quantifier le plus précisément possible la densité numérique de ces nanocristaux. Pour cela, nous utilisons la relation suivante :

$$N_{ncSi} = \frac{\Delta N_{Excès Si}}{n_{ncSi}} \quad (2.16)$$

Avec N_{ncSi} la densité numérique de nanocristaux de silicium, $\Delta N_{Excès Si}$ le nombre d'atomes de silicium précipités par unité de volume déduit des calculs d'excès de silicium dans la matrice et dans le volume et n_{ncSi} le nombre moyen d'atome dans le nanocristal.

Comme nous l'avons fait précédemment pour le diamètre des nanocristaux, nous calculons l'incertitude sur la densité. Cette dernière tient compte de l'erreur des différents paramètres présentant une incertitude sur le nombre d'atomes présents dans le nanocristal ainsi que de son volume moyen $\overline{V_{ncSi}}$.

$$\Delta N_{ncSi} = 2 N_{ncSi} \times \sqrt{\frac{N_{ncSi} \times \overline{V_{ncSi}}^2 (1 - N_{ncSi} \times \overline{V_{ncSi}})}{V_{tot}}} \quad (2.17)$$

2.5 Test d'homogénéité

Le test d'homogénéité statistique, que nous effectuons sur un échantillon ne présentant pas de phase secondaire ou de précipité visible à l'œil nu, a pour but d'évaluer l'homogénéité de la distribution atomique dans le volume analysé. Une distribution homogène des atomes d'une espèce A se traduit par une répartition uniforme de tous les éléments de cette même espèce dans un volume donné.

L'approche consiste à fractionner le volume analysé en volumes élémentaires contenant un nombre prédéfini N d'atomes. Pour chaque volume élémentaire la concentration C_A pour l'élément est calculée. Lorsque l'échantillon est homogène, la distribution de fréquence, représentée sous forme d'histogramme, comme illustré sur la figure 2.10.a, dont le nombre de blocs est associé aux concentrations calculées, suit une loi binomiale de répartition aléatoire des atomes selon l'équation 2.18.

$$B(i, N) = \frac{N!}{i!(N-i)!} \bar{C}_A^i (1 - \bar{C}_A)^{N-i} \quad (2.18)$$

avec \bar{C}_A la concentration moyenne de l'espèce A et i le nombre d'atomes A.

En revanche, lorsque la répartition n'est pas homogène, nous observons un écart à la courbe théorique de plus en plus important à mesure que nous nous écartons de l'homogénéité comme illustré sur la figure 2.10.b.

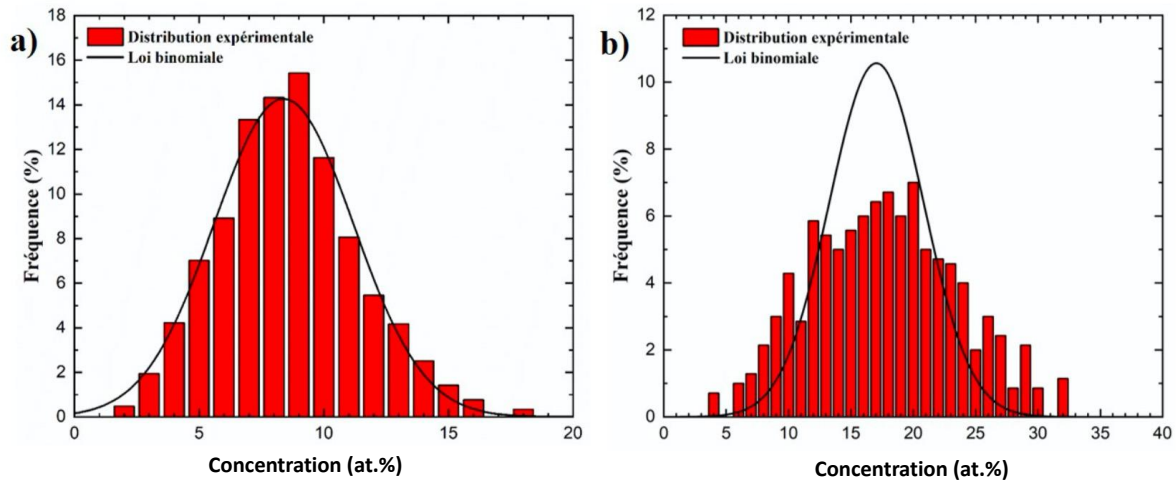


Figure 2.10 : Histogramme de distribution de fréquence dans un cas homogène (a) et non homogène (b). Tiré de [73].

Par la suite, nous effectuons le test du χ^2 pour l'échantillon étudié afin de comparer la loi binomiale $B(i, N)$ avec la distribution expérimentale $E(i, N)$ obtenue lors de l'analyse en SAT. Nous calculons χ^2 avec la relation suivante puis nous évaluons le degré de liberté en fonction des valeurs tabulées.

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^N \frac{(B(i, N) - E(i, N))^2}{E(i, N)} \quad (2.19)$$

Ainsi, lorsque notre valeur de χ^2 calculée est supérieure à la valeur tabulée, l'hypothèse est rejetée et la distribution atomique dans l'échantillon est considérée inhomogène.

Néanmoins, des études menées par Thuvander et al. [161] ont montré que les résultats du test du χ^2 dépendent fortement de la taille des boîtes choisies et donc du nombre N d'atomes. Cela peut être dû au bruit statistique qui est assimilé à une caractéristique du matériau lorsque

les distributions expérimentales et aléatoires sont fines ou encore aux valeurs de fréquence inférieures à 5 qui affectent fortement la valeur de χ^2 et faussent les résultats [158,159].

En conséquence, Thuvander et al. ont développé un test statistique afin de s'affranchir des problèmes rencontrés lors de l'utilisation du test du χ^2 [161]. Ce test est basé sur la comparaison de l'erreur type s^2 permettant de calculer la distribution de fréquence de concentration d'un élément avec l'écart type σ^2 représentant la loi de distribution binomiale :

$$s^2 = \frac{1}{n_b - 1} \sum_{i=1}^{n_b} (c_i - c_0)^2 \quad (2.20)$$

$$\sigma^2 = \frac{c_0(1 - c_0)}{N} \quad (2.21)$$

Avec n_b le nombre de boîtes et c_i et c_0 respectivement la concentration dans la boîte i et la concentration moyenne de l'élément.

Pour les comparer, nous calculons les valeurs de s^2 et σ^2 pour des blocs contenant différents nombres d'atomes et nous traçons les courbes. Lorsqu'elles se superposent, la distribution des atomes dans l'échantillon est considérée homogène. Si ce n'est pas le cas, la distribution de l'espèce chimique est considérée comme inhomogène. Nous pouvons voir dans la figure 2.11 qui représente les tests statistiques de Thuvander de deux échantillons de silice dopée à l'erbium à deux concentrations différentes lorsque les atomes d'erbium sont distribués de manière homogène (figure 2.11.a) ou inhomogène (figure 2.11.b).

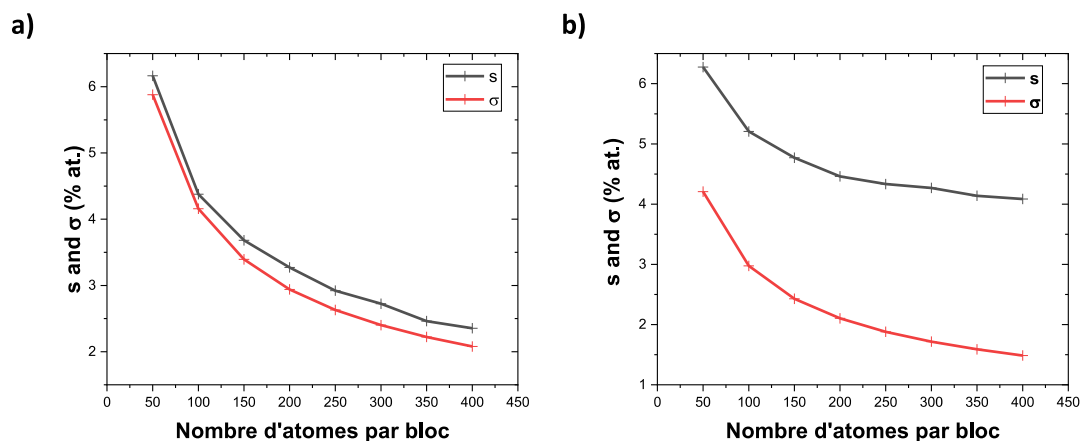


Figure 2.11 : Courbes de tests statistiques de Thuvander dans des échantillons de silice dopée à l'erbium dans le cas où la répartition de l'erbium est homogène (a) ou inhomogène (b).

2.6 Isoconcentration

Les surfaces d'isoconcentration sont des cartographies atomiques représentant la concentration d'un élément sous forme de gradient. Cette cartographie permet de mettre en évidence la séparation de phases dans un échantillon. Ainsi, nous pouvons observer à l'échelle de la microstructure les variations de concentration d'un même élément afin par exemple de montrer le processus de diffusion lors de recuits ou encore les différentes étapes de décomposition spinodale. La figure 2.12.a montre la cartographie de surface d'isoconcentration de l'élément Er sur une coupe transversale dans un échantillon dopé à l'erbium. Lorsque nous comparons cette figure avec la cartographie des atomes d'erbium (figure 2.12.b), nous pouvons confirmer la présence de la phase interconnectée riche en erbium mais également observer un gradient de concentration au sein de cette dernière suite au recuit classique.

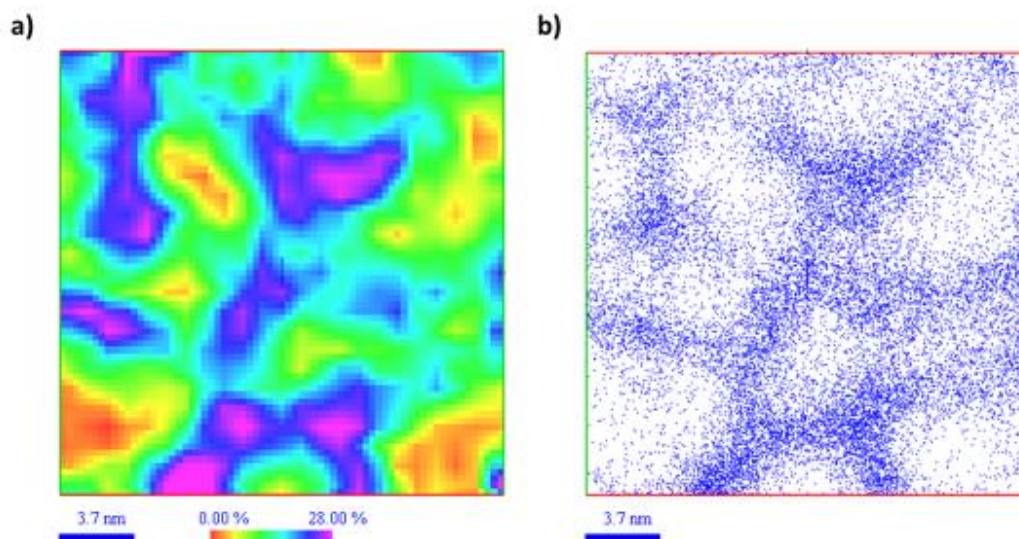


Figure 2.12 : Isoconcentration (a) et cartographie (b) des atomes d'erbium obtenues en sonde atomique tomographique d'une coupe transversale de dimensions $22 \times 22 \times 10 \text{ nm}^3$ d'un échantillon dopé à 10 at.% d'erbium et recuit à 1000°C pendant 4h.

2.7 Profil d'érosion

Le profil d'érosion est une méthode de mesure de composition des éléments présents dans un précipité. Cette technique, qui intervient suite à l'identification des précipités, est destinée à observer l'évolution de la composition et particulièrement de celle des dopants afin de déterminer leur position préférentielle. Ainsi, il s'agit de procéder à l'analyse en considérant une enveloppe autour du précipité qui définit l'interface et de déterminer les concentrations des espèces dans le précipité (distance négative) et dans la matrice (distance positive). Nous obtenons une courbe représentant la concentration atomique en fonction de la distance avec comme origine la surface de la particule. La figure 2.13 représente le profil d'érosion moyenné sur l'ensemble des nanoparticules d'un échantillon de multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ dopé P. Sur ce profil, nous retrouvons bien la présence de dopants P à l'intérieur des ncSi. En effet, la distance comprise entre -1,5 et 0 nm représente la distance moyenne du cœur jusqu'au bord des ncSi. Puis, nous observons une augmentation de sa concentration à la surface (autour de 0 nm) et enfin une forte diminution de sa concentration dans la matrice. Ce type de profil est particulièrement utile pour déterminer avec précision la position des différentes espèces chimiques dans des nano-objets.

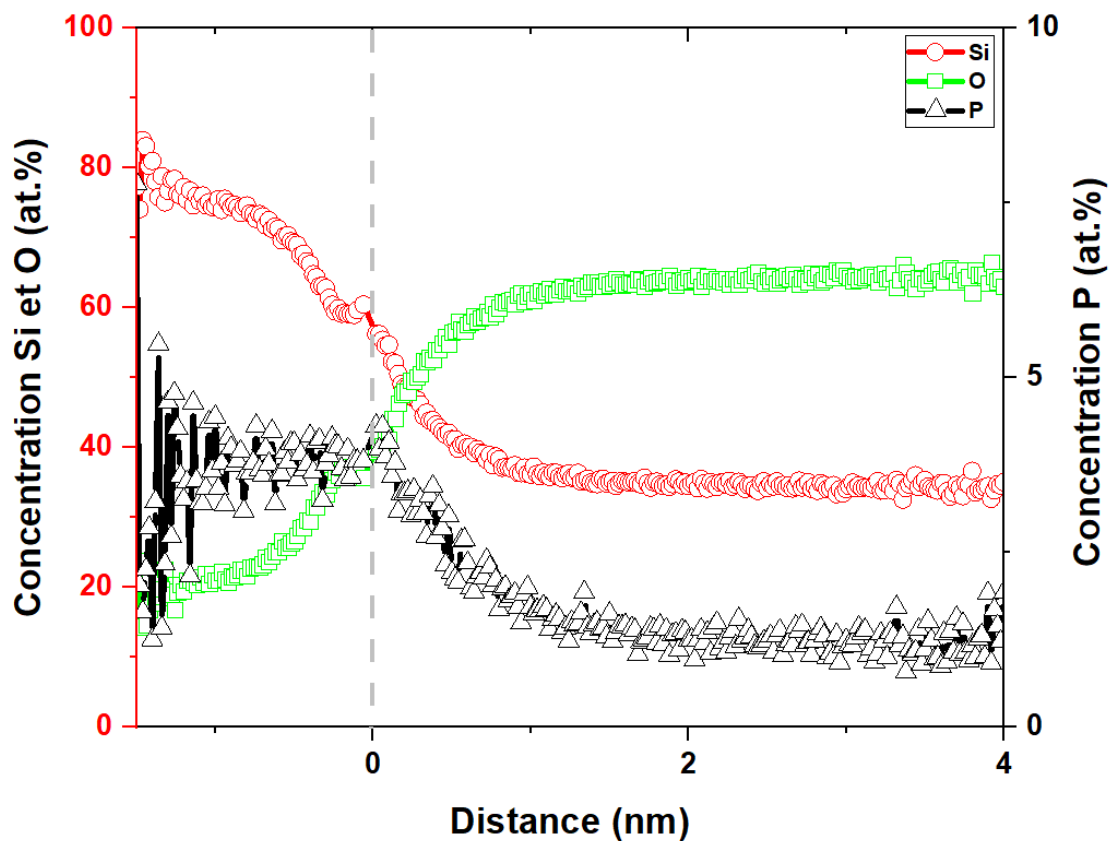


Figure 2.13 : Profil d'érosion cumulé issu de l'ensemble des nanoparticules d'une même analyse d'un échantillon de multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ dopées P.

2.8 Distribution de distances aux premiers voisins

L'analyse de la distribution de distance aux premiers voisins par la méthode 1NN [162] consiste à étudier la distance séparant un atome de ses proches voisins de même nature dans le but de comprendre l'évolution de leurs distributions. Cette méthode est particulièrement adaptée pour l'étude du dopage et la répartition des dopants. Pour cela, il s'agit dans un premier temps de calculer la probabilité $P(r)$ de présence d'un voisin à une distance r d'un atome, définie en tenant compte du rendement Q et de la concentration moyenne C_0 de dopant.

$$P(r) = 4\pi r^2 Q C_0 e\left(-\frac{4}{3}\pi Q C_0 r^3\right) \quad (2. 22)$$

Puis, dans un second temps, il s'agit de comparer la distribution expérimentale avec la distribution théorique de l'élément distribué de manière homogène dans l'échantillon. Ainsi, lorsque la distribution est aléatoire, on observe une unique distribution et une seule distance probable entre les premiers voisins r_0 définie par la relation :

$$r_0 = \left(\frac{1}{2\pi Q C_0}\right)^{1/2} \quad (2. 23)$$

En revanche, si la distribution des atomes n'est pas homogène et que nous pouvons définir deux phases distinctes, alors ce sont deux distances différentes entre premiers voisins que nous allons observer. Nous établissons alors deux probabilités de présence P_a et P_b correspondant aux deux phases en présence A et B que nous additionnons pour calculer $P_{a,b}(r)$ comme suit :

$$P_{a,b}(r) = (1 - f) \left[4\pi r_a^2 Q C_a e\left(-\frac{4}{3}\pi Q C_a r_a^3\right)\right] + f \left[4\pi r_b^2 Q C_b e\left(-\frac{4}{3}\pi Q C_b r_b^3\right)\right] \quad (2. 24)$$

Avec f la fraction atomique de l'espèce étudiée dans la phase B définie par la relation :

$$f = \frac{c_b}{c_0} \left(\frac{c_0 - c_a}{c_b - c_a}\right) \quad (2. 25)$$

Sur la figure 2.14, nous pouvons voir un exemple de courbes théoriques et expérimentales de distribution de distances aux premiers voisins dans le cas où la distribution atomique est homogène (figure 2.14.a) et dans le cas où elle est inhomogène (figure 2.14.b).

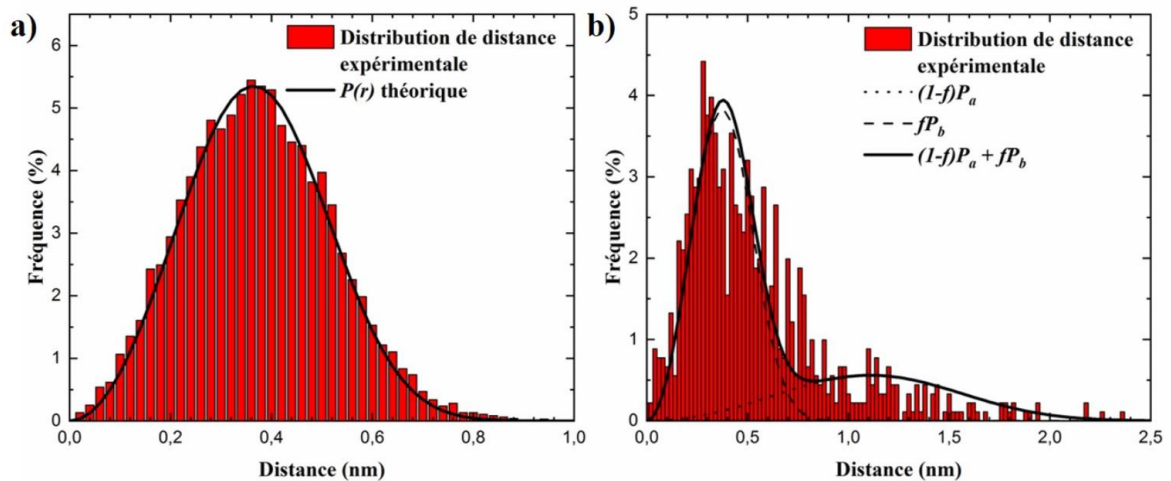


Figure 2.14 : Courbes de distribution INN homogène (a) et non homogène (b). Tiré de [73].

3. Études chimique et cristallographique en Microscopie Électronique en Transmission

Le Microscope Électronique en Transmission (MET), initialement conçu dans le but d'augmenter la résolution de l'imagerie optique classique, permet aujourd'hui, grâce à un système de focalisation du faisceau d'électron par des lentilles, de procéder à différentes analyses de l'échantillon [163]. Il est alors possible, en plus de l'imagerie classique, d'obtenir des informations complémentaires sur la structure et/ou la chimie de cette dernière à travers différentes techniques d'analyses telles que la Spectroscopie en perte d'énergie d'électrons (EELS) [164], la Microscopie Électronique en Transmission Haute Résolution (HRTEM) [165], la Microscopie Électronique en Transmission en mode Balayage (STEM) [166] couplée à un détecteur 4D (4DSTEM) [167], grand angle (HAADF) ou champ clair (BF) [166], la Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) [168], la diffraction [169] ou encore la Microscopie Électronique en Transmission à Energie Filtrée (EFTEM) [170].

Les différents modes utilisés dans le cadre de cette thèse sont présentés brièvement par la suite :

- Le mode **HRTEM** est une technique d'imagerie dont la haute résolution permet d'obtenir une image de la structure de l'échantillon à l'échelle atomique grâce à l'interférence entre le faisceau incident et celui diffracté. Ainsi, ce mode d'imagerie en TEM rend possible l'étude de la structure à une échelle fine pouvant aller jusqu'à 0,05 nm [171]. Lorsque la résolution

est suffisante, nous obtenons alors un cliché des plans cristallins nous permettant notamment de mesurer la distance interréticulaire.

- **Diffraction des électrons** [172,173] : ce mode d'analyse, dont la technique est similaire à la diffraction aux rayons X (DRX), utilise l'interaction et la dualité entre une onde et une particule afin d'obtenir la cristallographie via des diagrammes de diffraction de la zone de l'échantillon étudié. Ainsi, lorsque les électrons pénètrent l'échantillon, ils interagissent avec la matière et sont déviés perpendiculairement et interceptés par un détecteur. On observe alors sur un écran fluorescent une tâche lumineuse dont l'intensité dépend notamment de l'orientation du cristal. Lorsque nous avons un cristal périodique, nous observons des points lumineux répartis régulièrement autour d'une tache centrale plus intense et lorsque nous avons un échantillon amorphe, nous obtenons des anneaux circulaires centrés autour de la tâche principale. Avec cette technique, il est donc possible de déterminer la symétrie du cristal, les positions atomiques ainsi que les paramètres de maille.

- **EDX** : la spectroscopie EDX est une technique de caractérisation et de semi-quantification des éléments chimiques présents en tirant profit de l'interaction entre la source d'excitation et l'échantillon afin d'obtenir un spectre d'émission électromagnétique caractéristique de l'élément grâce à son émission de rayon X lors de la recombinaison des paires électron-trou. Sachant que les rayons émis sont caractéristiques de la différence entre les niveaux d'énergie des couches électroniques des atomes, il est alors possible de déterminer sa nature et sa quantité.

- **EELS** : Cette technique de spectroscopie consiste à mesurer la perte d'énergie par diffusion inélastique des électrons du faisceau après qu'ils aient traversé l'échantillon. Cette perte d'énergie est mesurée et quantifiée par un spectromètre à électrons en fonction de l'interaction atomique responsable de cette perte d'énergie. Le résultat obtenu sous forme de spectre nous permet alors d'identifier et de quantifier les éléments présents dans la zone de l'échantillon analysé. Notons qu'une fois les éléments identifiés, il est possible de les cartographier afin de déterminer leur position dans l'échantillon.

- **EFTEM** : Dans ce mode, un faisceau d'électrons de haute énergie est utilisé pour traverser l'échantillon. En sortie, on filtre via l'énergie les électrons qui ont subies des diffusions inélastiques. Cette technique est utilisée pour l'analyse chimique de l'échantillon.

- **STEM-HAADF** : Le mode STEM-HAADF-BF, grâce à ses différents détecteurs, permet d'obtenir un contraste en fonction de l'angle de diffusion qui dépend du numéro atomique Z

et donc de la masse. En effet, plus un atome est lourd, plus l'angle de diffusion sera grand. Ainsi, en collectant à différents angles, nous remontons à un contraste en Z qui permet l'identification de zones différentes. La figure 2.15 représente la position des différents détecteurs. Ainsi, nous avons un détecteur BF au centre, qui permet d'obtenir une image à partir des atomes dont l'angle de diffusion est le plus faible. Dans ce cas-là, plus l'atome détecté est lourd, plus sa représentation sur l'image est foncée. A l'inverse, le détecteur HAADF permet de détecter les atomes dont l'angle de diffusion est le plus grand et le contraste obtenu sur l'image est que plus les atomes sont lourds, plus ils apparaîtront en clair.

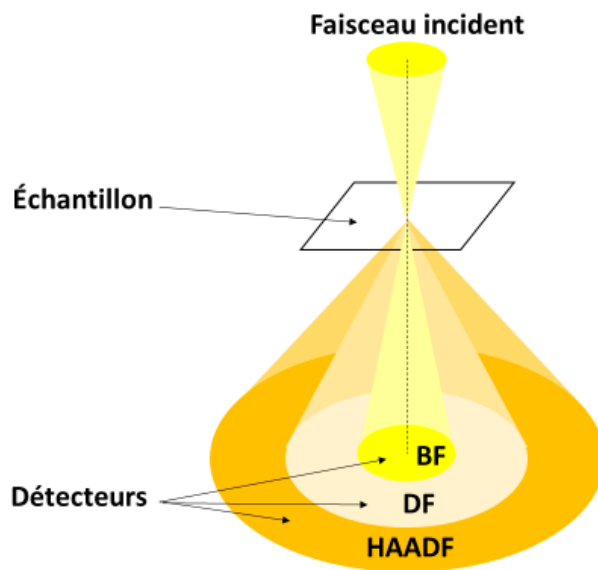


Figure 2.15 : Schéma de principe des différents modes du STEM.

4. Préparation des échantillons pour les analyses en SAT et en MET

La préparation des échantillons à analyser en sonde atomique tomographique se fait en trois étapes, à l'aide d'un microscope électronique à balayage associé à un faisceau focalisé d'ions. Celui utilisé lors de mes recherches est un SEM-FIB ThermoFisher G4 qui utilise un plasma de xénon pour produire le faisceau d'ions.

Les étapes de préparation des échantillons sont décrites, par exemple, par Thompson et al. [174] afin d'optimiser leur étude en SAT.

Ainsi, la première étape, dite de « Lift Out » consiste à prélever une lame dans le matériau afin de la déposer/coller sur une pré-pointe de Nickel préparée au préalable pour accueillir l'échantillon. Lors de cette première étape, il s'agit dans un premier temps de déposer une couche protectrice de platine de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur à l'aide d'un injecteur de gaz (figure 2.16.a). Cette étape a pour but de protéger l'échantillon des dégâts que peuvent causer les faisceaux lors de l'usinage du fait des énergies et courants très élevés des ions Xe^+ . Par la suite, il s'agit de creuser de part et d'autre du dépôt à l'aide du faisceau d'ions pour usiner une lame dont les dimensions caractéristiques sont $2 \times 20 \times 6 \mu m^3$ (figure 2.16.a).

La suite de cette étape consiste à prélever la lame à l'aide d'un micromanipulateur (figure 2.16.b) et à la souder avec du platine sur la pré-pointe dont le diamètre ne doit pas excéder $2 \mu m$ (figure 2.16.c). Pour la seconde étape, il s'agit de procéder à l'usinage annulaire pour affiner le diamètre par étapes successives (figure 2.16.d-f) de manière à obtenir une pointe en commençant par des courants élevés pour finir par des courants plus faibles de l'ordre de 30 pA jusqu'à obtenir une pointe de diamètre de l'ordre de 30 à 50 nm.

Pour finir, la dernière étape dite de « cleaning » consiste à procéder à l'usinage de la pointe avec des tensions très faibles afin de ne garder que la zone d'intérêt. En effet, cette étape est nécessaire pour supprimer la couche de platine déposée à la première étape pour protéger le matériau mais également pour supprimer les résidus ioniques et les zones endommagées de la pointe. À l'issue de cette étape ultime, une pointe avec des dimensions compatibles pour des analyses en SAT est obtenue (figure 2.16.g).

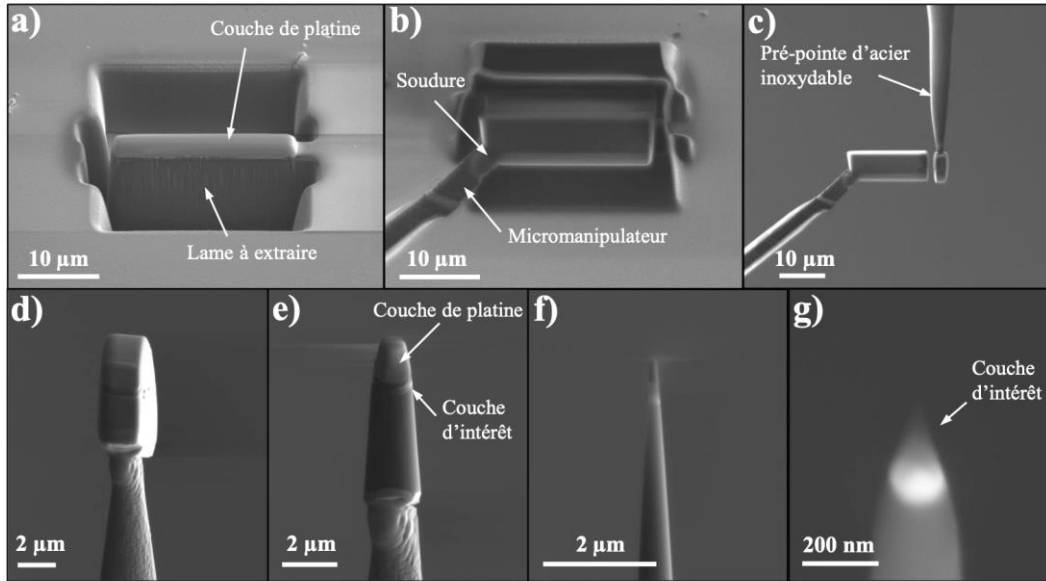


Figure 2.16 : Images de microscopie électronique à balayage réalisées à différente étape de la procédure de fabrication des pointes de SAT par SEM-FIB : le « lift out » (a-c), l'usinage annulaire (d-f) et le « cleaning » (g). Tiré de [73].

La préparation des échantillons destinés à l'analyse en MET se fait sous forme de lame mince, comme présenté à la figure 2.17. Ainsi, les premières étapes schématisées sur les figures 2.16.a et 2.16.b sont les mêmes puis nous venons souder la lame prélevée sur un support en grille et enfin la dernière étape consiste à affiner cette lame avec la même technique que l'usinage annulaire, c'est-à-dire en retirant de la matière grâce au faisceau d'ions afin d'obtenir une épaisseur de la région d'intérêt inférieure à la centaine de nanomètres.

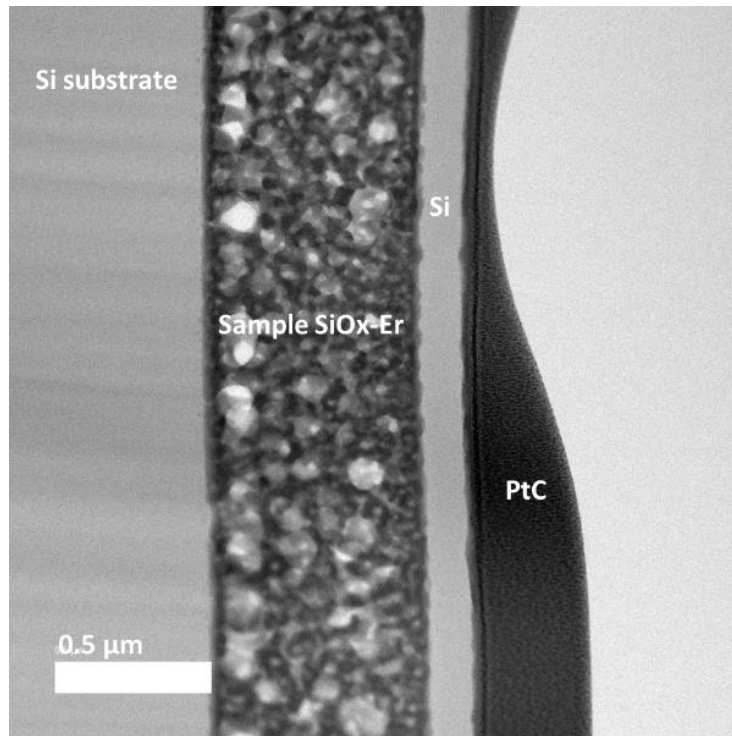


Figure 2.17 : Image MET d'une section de lame mince de silice dopée erbium après préparation au SEM-FIB.

5. Étude des propriétés optiques

5.1 Cathodoluminescence

La cathodoluminescence (CL) est une technique de caractérisation des propriétés optiques des matériaux par spectroscopie in situ dans un microscope électronique à balayage. Elle repose sur la capacité des centres optiquement actifs à émettre de la lumière dans les domaines de l'ultra-violet et de l'infrarouge lorsqu'ils sont excités par l'impact d'un bombardement d'électrons. Notons qu'à la différence de la photoluminescence (PL), il est possible de modifier la tension d'accélération des électrons incident et ainsi de modifier la profondeur de pénétration du faisceau et par conséquent de modifier la profondeur de la zone analysée.

L'émission de cathodoluminescence mesurée dans les semi-conducteurs est due à l'interaction entre le rayonnement et l'électron de la bande de valence, provoquant la formation d'une paire électron-trou instable qui va alors par recombinaison radiative, émettre un photon à l'origine

du signal observé en CL. Pour se faire, il est nécessaire d'avoir un faisceau incident dont la source d'énergie est supérieure – estimée à trois fois la largeur – à l'énergie du gap dans le cas des semi-conducteurs tandis que dans le cas d'une excitation optique, une énergie égale à l'énergie de la bande interdite est suffisante [175–179].

Au cours de cette thèse, nous avons réalisé les mesures de cathodoluminescence à l'aide du système in situ HORIBA HCLUE installé sur un microscope électronique à balayage JEOL 7900 F. Le système, schématisé sur la figure 2.18, est composé d'une source d'électrons, d'un miroir parabolique percé en son centre pour laisser passer le faisceau d'électrons, et qui va rediriger les photons émis vers un réseau monochromateur puis vers un détecteur (CDD ou tube photomultiplicateur).

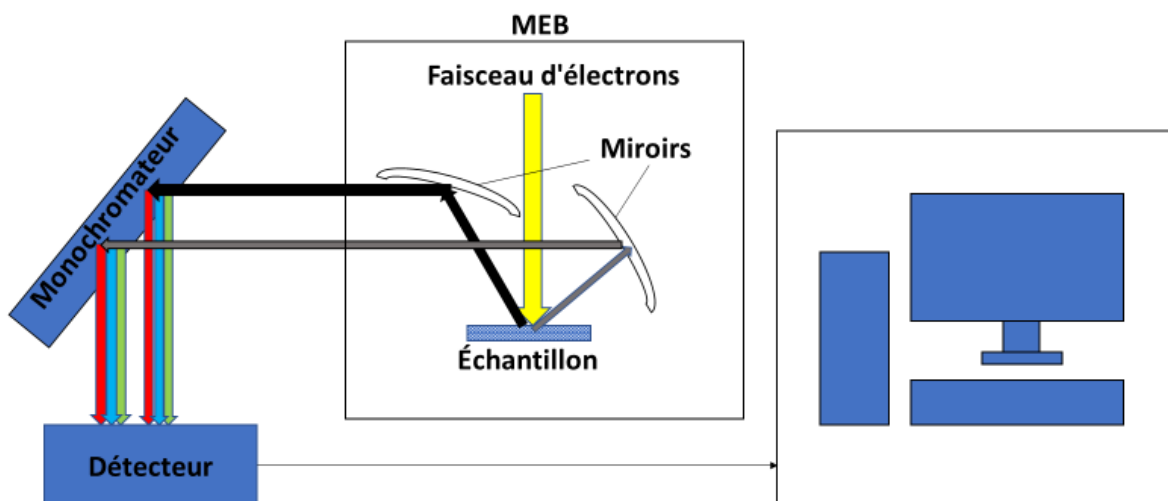


Figure 2.18 : Schéma de principe du système de cathodoluminescence.

Ce système permet de faire trois types d'expériences suivant les informations que l'on veut collecter.

i) Nous pouvons obtenir une image panchromatique à partir de la répartition et l'intensité de tous les photons émis lors du balayage du faisceau sur toute ou partie de la surface de l'échantillon. L'image obtenue permet d'identifier les zones émettrices de lumière. La même

technique permet d'obtenir une image monochromatique en filtrant les photons récoltés à une longueur d'onde précise.

ii) Il est également possible de faire une analyse spectroscopique en mesurant l'intensité du rayonnement émis par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde, nous permettant ainsi d'obtenir un spectre de cathodoluminescence [180]. L'exemple présenté sur la figure 2.19 est un spectre de cathodoluminescence réalisé sur une couche mince de silice dopée erbium recuite à 1200°C. Dans ce spectre, nous pouvons répertorier les longueurs d'ondes des pics de luminescence observés dans la gamme UV-visible et les associer aux transitions électroniques des ions Er^{3+} .

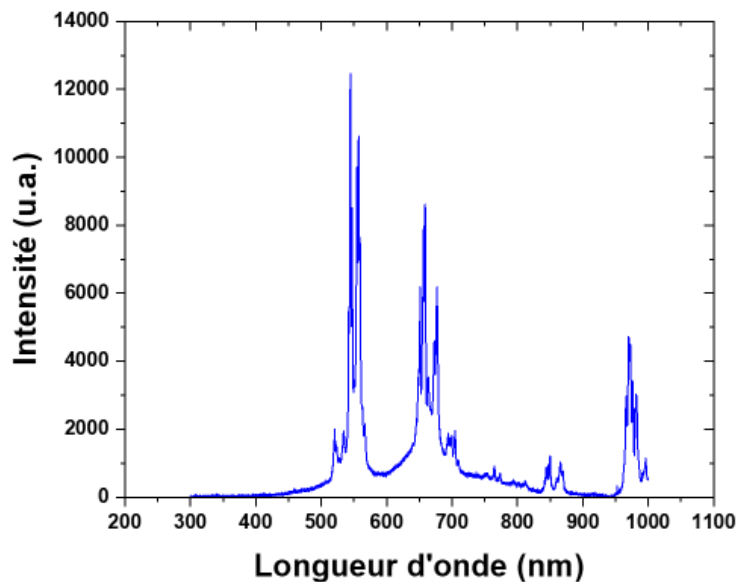


Figure 2.19 : Spectre de cathodoluminescence d'une couche mince de silice dopée à 10% d'erbium et recuite à 1200°C.

iii) Enfin, il est également possible de faire des cartographies hyperspectrales, c'est-à-dire que le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon et pour chaque point d'excitation nous relevons un spectre complet. Ces cartographies sont particulièrement utiles pour étudier l'évolution de l'émission du matériau en fonction de son inhomogénéité.

5.2 Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence repose sur les mêmes principes que la cathodoluminescence mais présente une différence sur la source utilisée pour exciter les centres optiques. En effet, cette dernière utilise une source optique. Dans le cadre de cette thèse, les mesures de photoluminescence des échantillons de silice dopés Er ont été réalisées au laboratoire CIMAP (Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique) à Caen. Le spectromètre utilisé est le modèle Jobin Yvon Fluorog équipé d'une lampe Xénon.

6. Élaboration et préparation des échantillons de l'étude

Deux familles d'échantillons ont été analysées au cours de cette thèse afin d'étudier d'une part l'hyperdopage à l'erbium dans une matrice de silice et d'autre part le dopage au phosphore de nanocristaux de silicium dans des multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$. Les échantillons de silice dopés à l'erbium ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence au laboratoire CIMAP à Caen tandis que les échantillons dopés au phosphore ont été élaborés par évaporation sous vide à l'Institut Jean Lamour à Nancy. Dans cette partie, nous développerons les techniques utilisées pour élaborer les différents échantillons mais également leurs techniques de préparation au PFIB (Plasma Focused Ion Beam) pour les différentes analyses et enfin nous recenserons les échantillons étudiés.

6.1 Élaboration des couches minces dopées à l'Erbium

Les échantillons de silice dopée à l'erbium ont été élaborés sous forme de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence. Cette technique de dépôt physique permet de fabriquer des couches minces par dépôt sur un substrat de silice en contrôlant la composition, l'épaisseur, la structure ou encore l'homogénéité de l'échantillon au cours de son élaboration. Le principe général de ce dépôt s'appuie sur le fait que lorsqu'un matériau est bombardé par des ions très énergétiques, ses atomes sont arrachés puis dirigés vers un substrat où ils vont condenser à sa surface [181]. La figure 2.20 représente schématiquement le principe de la technique d'élaboration par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence. L'appareil est composé d'une enceinte sous vide dont la pression peut atteindre $1,33 \cdot 10^{-5}$ Pa contenant le substrat d'une part et une ou plusieurs cibles d'autre part.

Une tension négative est également appliquée de part et d'autre afin de créer une différence de potentiel entre la cible qui fait alors office de cathode et le substrat qui fait office d'anode. Au cours de l'élaboration, de l'argon est introduit dans l'enceinte afin de contrôler et maintenir une pression de 0,20 Pa. Sous l'effet du champ électrique intense, les atomes d'argon sont ionisés et créent un nuage de plasma dont les atomes positifs vont être accélérés vers la cathode, provoquant l'arrachage de ses atomes. Enfin, ces atomes arrachés se dirigent à travers la chambre vers l'anode pour former un film mince dont l'épaisseur est contrôlée par le temps de pulvérisation. En complément, les effets magnétron et tension radiofréquence sont exploités afin d'augmenter le rendement de pulvérisation. En effet, cette méthode consiste à ajouter des aimants sous la cathode afin de tirer parti de l'effet magnétron. L'ajout de ces aimants aura pour conséquence de piéger les électrons dans le plasma à proximité de la cible par la création d'un champ magnétique. Cela a pour conséquence d'augmenter la probabilité de collision entre les électrons et les atomes d'argon et donc le rendement de pulvérisation tout en améliorant la qualité de l'échantillon fabriqué car cette technique réduit les dommages causés par l'impact des électrons de part et d'autre de l'enceinte.

Cependant, au cours de l'élaboration, une accumulation de cations peut se produire à la surface de la cible lorsqu'elle est de nature isolante, provoquant ainsi l'arrêt du processus de pulvérisation car ils ne peuvent pas être neutralisés. La solution consiste à utiliser la pulvérisation cathodique radiofréquence afin de contourner ce problème. Pour cela, les charges accumulées sont neutralisées par l'application d'une tension alternative de 13,56 MHz [182] qui va permettre de rediriger les ions vers les électrodes tout en créant une tension d'autopolarisation induite par la différence de vitesse de migration entre les ions et les électrons. Enfin, la pulvérisation est activée par l'accélération des ions vers la cathode.

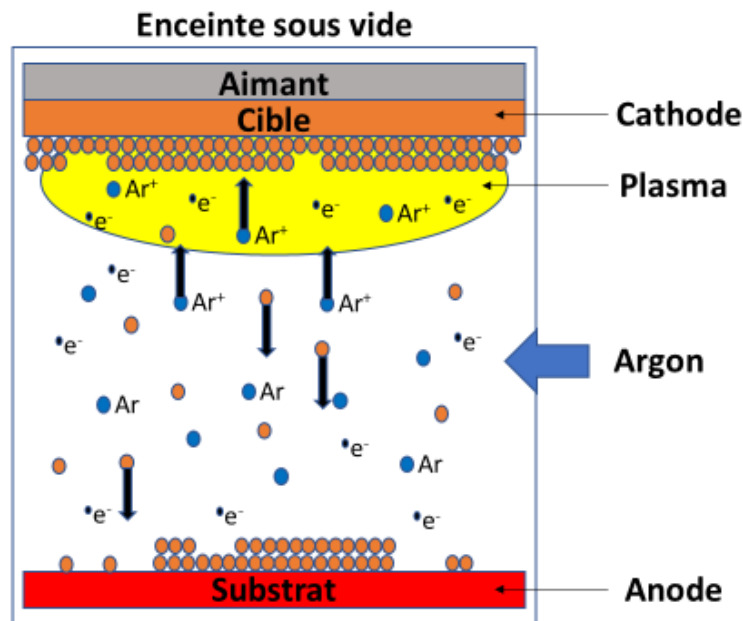


Figure 2.20 : Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une enceinte de pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence.

6.2 Élaboration des multicouches SiO_x/SiO_2 dopées au Phosphore

Les échantillons dopés au phosphore ont été élaborés sous forme de couches minces composées de l'alternance de couche de silice stœchiométrique et sous stœchiométrique par évaporation sous ultravide. Cette technique, schématisée sur la figure 2.21, consiste à utiliser simultanément deux canons à électrons pour vaporiser SiO et SiO_2 sur un substrat en silicium le tout dans une enceinte d'évaporation dont le pompage permet d'avoir un vide de $1,33 \cdot 10^{-8}$ Pa. L'utilisation des deux canons à électrons microcreusets permet de contrôler l'évaporation et donc la stœchiométrie de la matrice pour former par alternance des couches de SiO_x et SiO_2 . Le dispositif est également composé d'une cellule à décomposition de GaP pour doper au phosphore. Lors de la co-évaporation, l'introduction du phosphore et donc le taux de dopage est contrôlé par la température de la cellule tandis que le contrôle de l'épaisseur des couches passe par le contrôle de la vitesse d'évaporation via une balance à quartz [183,184]. Au cours du processus, les températures utilisées permettent la décomposition du GaP mais uniquement la sublimation du P. Ainsi, le Ga reste dans la cellule où il se retrouve piégé par un filtre.

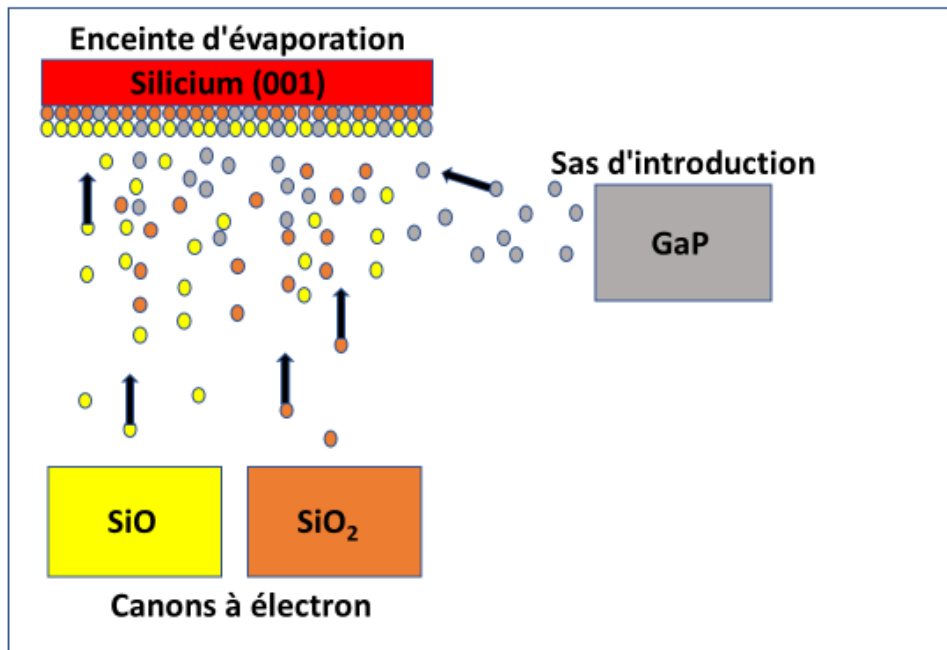


Figure 2.21 : Schéma représentant le principe d'évaporation sous ultravide pour la fabrication d'échantillons de multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ dopées au phosphore.

7. Description des échantillons étudiés

Au cours de cette thèse, deux types de dopages ont été étudiés : le dopage optique à l'Erbium et le dopage au Phosphore. Toutes les séries d'échantillon étudiées ont été déposées sous forme de couches minces sur des substrats de silicium (100) et ont une matrice de silice.

Les échantillons dopés à l'erbium, recensés dans la table 2.1, ont été élaborés par copulvérisation cathodique magnétron RF à partir de cibles de SiO_2 et Er_2O_3 dans un plasma d'argon. Durant le dépôt, le substrat a été maintenu à une température de 500°C . Après dépôt d'une couche de $\text{Er}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ de 395 nm sur le substrat de silicium, chaque plaque a été divisée en trois afin de garder un morceau tel quel, c'est-à-dire sans recuit (AD) et de procéder à un traitement thermique sous N_2 différent sur chacun des deux autres morceaux : un recuit classique (CTA) de 1000°C pendant 4h et un recuit rapide de 1200°C pendant 30s (RTA).

Échantillon	% at. d'erbium	Type de recuit
A1	10	AD
A2		CTA
A3		RTA
B1	15	AD
B2		CTA
B3		RTA

Table 2. 1 : Tableau récapitulant les échantillons étudiés pour l'hyperdopage optique à l'erbium.

Les échantillons étudiés au cours de cette thèse dans le cadre du dopage au phosphore, recensés dans la table 2.2, ont été élaboré par évaporation sous vide. Au cours de leur élaboration, différentes températures de cellules ont été utilisées afin d'étudier son influence sur le taux de dopage et également différentes tailles de couches. Les échantillons ont également été soumis à un recuit thermique rapide de 1100°C pendant 5 ou 15 minutes sous une atmosphère inerte de diazote.

Échantillon	Température de cellule	Traitement thermique	Matrice	Épaisseur des couches
C0	0	RTA 1100°C 5 mn N ₂	SiO ₂ /SiO _x :P	5/2,5 nm
C700	700			
C725	725			
C750	750			
C775	775			
C800	800			
D780	780	RTA 1100°C 15 mn N ₂		10/6 nm
D800	800			
D820	820			

Table 2. 2 : Tableau récapitulatif des échantillons étudiés dans le cadre du dopage au phosphore.

Nous avons montré dans ce chapitre qu'afin d'étudier les mécanismes de diffusion des dopants et de formation des phases, la SAT était la technique idéale. Ainsi, nous avons rappelé dans ce chapitre le principe ainsi que les différentes méthodes qui seront employées pour caractériser nos échantillons. Par ailleurs, nous avons également choisi de compléter notre étude avec des techniques de caractérisation au MET nous permettant de définir la structure cristallographique des phases observées. Enfin, nous avons également décrit dans ce chapitre les méthodes de caractérisation de la luminescence qui seront employées afin de corréler les propriétés optiques de nos matériaux avec les propriétés structurales observées.

Chapitre 3 : Caractérisations optique et structurale de couches minces de silice hyperdopées aux ions Erbium

1. Caractérisation des propriétés optique.....	122
1.1 Spectroscopie de photoluminescence.....	122
1.2 Spectroscopie de cathodoluminescence in situ	124
1.2.1 Influence de la tension d'accélération et du courant de sonde	124
1.2.2 Influence de la température de recuit sur la cathodoluminescence de l'échantillon A.	127
1.2.3 Influence de la température de recuit sur la cathodoluminescence de l'échantillon B.	133
1.3 Discussion et comparaisons des différences entre les deux séries d'échantillons	137
2. Caractérisation des propriétés structurales	140
2.1 Échantillons non recuits	141
2.1.1 Microstructure initiale de la série A	141
2.1.2 Microstructure initiale de la série B	145
2.1.3 Comparaison entre les deux échantillons non recuits	146
2.2 Influence du recuit classique (CTA) sur la nanostructure des échantillons	147
2.2.1 Étude de l'échantillon A2	147
2.2.2 Étude de l'échantillon B2	153
2.2.3 Comparaison des échantillons recuits par CTA	155
2.3 Influence du recuit rapide (RTA) sur la structure des échantillons	156
2.3.1 Effet du recuit RTA sur l'échantillon A3	156
2.3.2 Effet du recuit RTA sur l'échantillon B3	163
2.3.3 Comparaison entre les deux échantillons recuits par RTA	167
2.4 Comparaison entre les différents traitements thermiques	168
3. Lien avec les propriétés optiques	169
4. Conclusion	170

Dans ce chapitre, nous allons caractériser les propriétés optiques et structurales de couches minces de silice hyperdopées à l'Erbium. Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 1, de nombreuses études montrent une corrélation directe entre la quantité de dopant introduite dans les matrices de silice, leurs répartitions et les propriétés optiques. Nous avons également rappelé l'intérêt du dopage à l'Erbium pour des applications dans le domaine de l'optique, principalement en raison de sa transition électronique de l'état $^4I_{13/2}$ vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ à 1,54 μm , mais aussi dans les autres gammes spectrales. Comme démontré dans les nombreuses études présentes dans la littérature sur ce sujet, l'environnement des ions Er évolue en fonction des conditions d'élaboration (méthode et recuit), de la concentration d'ions introduits ou encore de la présence ou non d'un excès de silicium.

Notre étude porte sur deux séries d'échantillons élaborés au laboratoire CIMAP de Caen. Ils ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron (cf. chapitre 2). Chaque série a été soumise aux mêmes traitements thermiques à savoir un recuit classique de 4h à 1000°C (CTA) ou un recuit rapide de 30s à 1200°C (RTA). Pour chaque série d'échantillon, nous avons étudié les propriétés optiques, structurales et chimiques afin de corréler et d'appréhender le lien entre la structure et les propriétés.

Pour rappel, les deux séries d'échantillons A et B correspondent à des concentrations respectives en dopant d'environ 10 et 15 at.%. Pour chaque échantillon et chaque recuit, la nomenclature utilisée est donnée dans la table 3.1 ci-dessous.

	Non recuit	Recuit classique 4h à 1000°C (CTA)	Recuit rapide 30s à 1200°C (RTA)
$X_{\text{Er}} \sim 10 \text{ at.}\%$	A1	A2	A3
$X_{\text{Er}} \sim 15 \text{ at.}\%$	B1	B2	B3

Table 3. 1 : Nomenclature des échantillons de silice hyperdopée en Er en fonction de la concentration d'Er et du recuit.

1. Caractérisation des propriétés optique

1.1 Spectroscopie de photoluminescence

Les mesures de photoluminescence (PL) sur les couches minces de silice dopée erbium ont été effectuées au laboratoire CIMAP en utilisant une longueur d'onde d'excitation non résonnante avec les ions Er^{3+} de 280 nm. La figure 3.1 représente les spectres de photoluminescence obtenus dans une gamme spectrale allant de 500 à 1200 nm pour les deux séries d'échantillons dans les états non-recuits et recuits (CTA et RTA). Nous pouvons observer sur la figure 3.1.a les spectres de PL des échantillons de la série A. Pour l'échantillon non recuit, nous n'avons observé aucune émission de luminescence tandis que nous avons une faible luminescence pour l'échantillon recuit par CTA et que nous observons l'émission la plus élevée pour l'échantillon recuit par RTA. Le signal de photoluminescence mesuré se caractérise par deux larges bandes d'émissions centrées sur 700 et 950 nm avec des largeurs à mi-hauteur respectivement de 155 et 150 nm. Ces pics d'émission lumineuse peuvent être attribués aux transitions électroniques $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ des ions Er^{3+} . Ces deux bandes de luminescence sont observées quel que soit le recuit utilisé, cependant pour un recuit rapide, l'intensité de luminescence obtenue est 8 fois plus intense que celle mesurée pour un recuit classique. Aussi, le pic principal s'est décalé autour de 710 nm pour le RTA en raison d'une diminution du gap de la bande interdite. Ainsi, l'évolution des émissions de luminescence de cette série d'échantillon en fonction du recuit suggère que nous avons une évolution de la structure, et notamment de la quantité d'ions d' Er^{3+} optiquement actif. Cela peut résulter soit d'une influence du recuit sur l'état de valence des atomes d'Er ou soit d'un environnement chimique différent dans les deux échantillons recuits. La figure 3.1.b représente les spectres de PL des échantillons de la série B. Nous pouvons observer la même signature spectrale que l'échantillon de la série A, c'est-à-dire la présence de deux larges bandes d'émission de luminescence. Pour les échantillons non-recuit et recuit par CTA, la luminescence reste très faible autour de 700 et 950 nm. Nous pouvons noter que pour cet échantillon, une luminescence, même faible, est observée pour l'échantillon non-recuit contrairement à la série A. Concernant l'échantillon RTA, nous observons une luminescence extrêmement intense, 25 fois plus intense que celle obtenue pour un recuit CTA. Nous remarquons également (pour RTA) un décalage du pic principal de luminescence qui est maintenant centré sur 740 nm avec une largeur à mi-hauteur également plus grande (200 nm).

Le second pic présente quant à lui un doublet à 922 et 970 nm. Le premier pic a une longueur d'onde et une largeur à mi-hauteur (200 nm) plus élevée que son homologue de la série A.

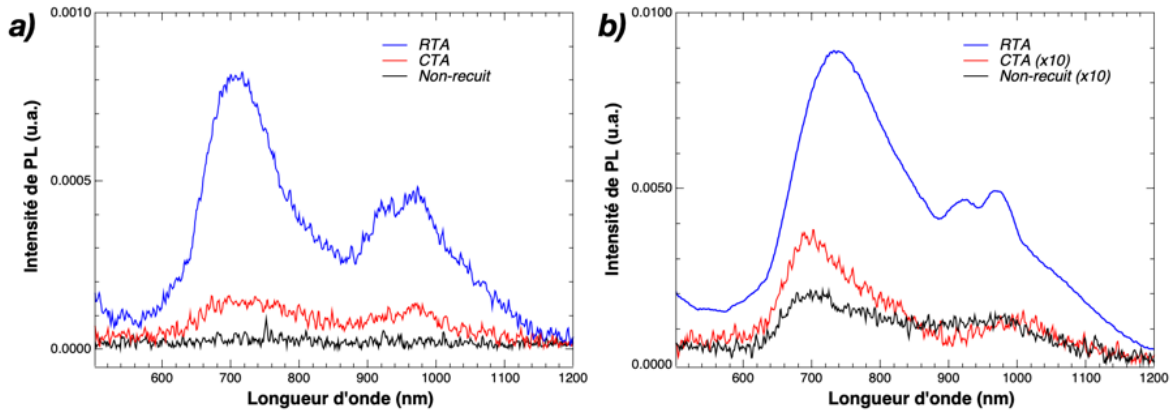


Figure 3.1 : Spectre de photoluminescence des couches minces de silice dopée Er en fonction du recuit. (a) série A ; (b) série B. Longueur d'onde d'excitation : 280 nm.

Quelle que soit la série considérée, la PL la plus intense est obtenue pour un recuit rapide à 1200°C. De plus, l'échantillon de la série B-RTA présente une émission de luminescence 10 fois plus intense que celle de l'échantillon de la série A. Il faut se souvenir (cf. chapitre 2) que les paramètres de croissance de ces deux échantillons sont différents, à la fois sur la concentration d'erbium mais également sur la teneur en Si. Ces deux concentrations étant plus importantes dans l'échantillon de la série B. Cependant, la seule valeur de l'augmentation de la concentration d'erbium ne peut suffire à elle seule à expliquer cette luminescence plus intense. Nous pouvons formuler plusieurs hypothèses pour expliquer ce phénomène. Premièrement, la quantité de dopant optiquement actif pourrait être plus importante dans l'échantillon de la série B. Si tel est le cas, il y a peut-être une influence conjointe de la concentration de Si lors du recuit sur l'activation optique des ions Er. Deuxièmement, les concentrations en dopant étant différentes, l'état final de la nanostructure est peut-être différent. Il est connu que l'introduction de concentration supérieure à environ 1% d'Er dans une matrice de silice conduit à la précipitation de l'Er [89,90,97], en général associée à une extinction de la luminescence. Ce phénomène n'est pas observée ici, et nous avons même un effet inverse puisque la luminescence augmente avec la concentration en Er. Nous pouvons donc imaginer que soit il se forme des nanocristaux de silicium qui transfèrent leurs énergies aux proches ions erbium ou bien qu'une nouvelle phase riche en erbium se forme. Des études

sur des matrices de silice enrichie en silicium et dopée à 2 % d'Er ont déjà démontré la formation de nanoparticules de silicates d'erbium [97]. Dans ces travaux, Beainy et al. n'avaient pas observé de luminescence sur leurs matériaux. A-t-on le même phénomène dans notre cas ? Si oui, avons-nous une phase dont la structure cristallographique est luminescente ? Nous tenterons d'étudier ces hypothèses dans la seconde partie de ce chapitre par des analyses chimiques et structurales à l'échelle atomique. Nous allons avant cela étudier les propriétés optiques de ces matériaux par cathodoluminescence afin d'obtenir des informations complémentaires à celles obtenues par photoluminescence.

1.2 Spectroscopie de cathodoluminescence in situ

Les spectres de cathodoluminescence (CL) in situ ont été réalisés à l'aide du système HORIBA HCLUE implémenté dans le MEB JEOL 7900F afin de collecter les émissions optiques dans les domaines de l'UV-Visible et IR respectivement entre 300 et 1000 nm et entre 1100 et 1750 nm. Toutes les mesures ont été réalisées à la température ambiante de 300 K.

Cette technique qui, comme nous l'avons vu précédemment, utilise un faisceau d'électrons à haute énergie, permet d'avoir une excitation des électrons à large bande par rapport aux photons et donc des chemins de recombinaisons différents ainsi qu'un plus haut rendement de luminescence. Avant de discuter des spectres de CL obtenus sur les échantillons des séries A et B pour les différents recuits, nous allons discuter du choix des paramètres de tension et de courant du microscope utilisés pour l'acquisition des spectres de CL.

1.2.1 Influence de la tension d'accélération et du courant de sonde

Afin d'obtenir des spectres de CL correspondant à l'ensemble de la couche de silice dopée aux ions Er, nous avons étudié l'influence de la tension d'accélération des électrons du microscope sur l'intensité de luminescence mesurée. Nous ne discuterons pas ici de l'origine de chaque transition optique détectée qui sera discutée par la suite en détail. En effet, lorsqu'un échantillon est éclairé par un faisceau d'électrons, ces derniers pénètrent dans le matériau avec une profondeur directement corrélée à la tension d'accélération. Différents

modèles permettent d'estimer cette profondeur. Le modèle de Kanaya-Okayama [178], par exemple, permet d'estimer cette profondeur selon l'équation :

$$Z = \frac{0,0276.A.E_0^n}{Z^{0,89}.\rho} \quad (3. 1)$$

Où z est la profondeur de pénétration des électrons (en μm), A est la masse atomique (en g/mol), E_0 la tension d'accélération des électrons (en kV), n est une constante, Z le numéro atomique et ρ la densité (g/cm^3). La valeur de n est de 1,35 si $E_0 < 5$ keV et 1,67 si $E_0 > 5$ keV. Dans notre cas, nous ignorons la densité réelle du matériau, qui peut également changer avec le recuit et la densification des films. Nous avons donc tenté de déterminer la valeur optimale de la tension d'accélération conduisant à l'intensité de luminescence la plus grande.

La figure 3.2.a présente l'évolution des spectres de CL obtenus pour une tension d'accélération allant de 2 kV à 30 kV. Pour plus de clarté, nous avons représenté sur la figure 3.2.b l'évolution de l'intensité de luminescence intégrée sur différentes gammes spectrales en fonction de la tension. Ces mesures ont été réalisées sur l'échantillon de la série B3 c'est à dire recuit par RTA. Nous remarquons qu'un signal de CL est détecté dès les faibles tensions (2 kV). Sans rentrer dans les détails qui seront discutés par la suite, les pics de luminescence obtenus sont attribués aux ions Er^{3+} . L'augmentation de la tension d'accélération conduit dans un premier temps à une augmentation de l'intensité de CL. En effet, en augmentant la tension d'accélération des électrons, ces derniers sont rentrés plus profondément dans le matériau et génèrent une plus grande quantité de paires électron-trou et/ou d'électrons sur des niveaux plus énergétiques. Cette évolution est visible et similaire sur les différents pics caractéristiques de nos matériaux. Le maximum de luminescence est atteint autour d'une tension de 12 à 14 kV et correspond à un volume d'interaction électron-matière qui i) sonde l'ensemble de notre couche mince et ii) génère le maximum de lumière émise. Au-delà d'une tension de 14kV, l'intensité de CL mesurée décroît progressivement. Ce phénomène est lié à l'énergie déposée par le faisceau d'électrons qui est plus profonde avec la tension d'accélération. La quantité de paires électron-trou et/ou d'électrons localisés sur des niveaux d'énergies plus élevées est alors plus faible dans la couche d'intérêt et une partie de l'énergie du faisceau d'électrons est déposée dans le substrat de Si. Cette partie de l'énergie ne donne

pas lieu à une luminescence et l'intensité mesurée décroît. Nous opterons donc une tension de 12 kV pour l'étude des échantillons des deux séries en fonction du recuit.

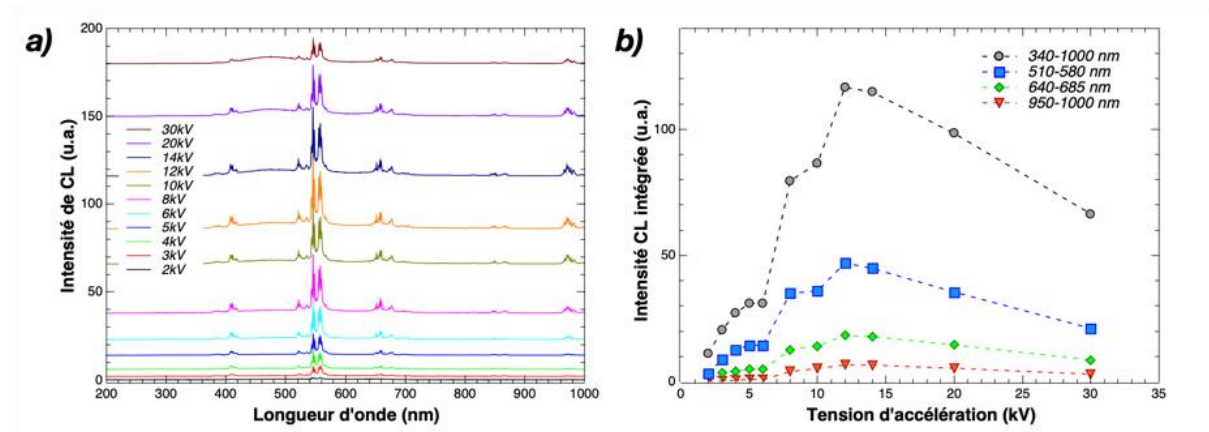


Figure 3.2 : a) Spectres de cathodoluminescence de l'échantillon B3 en fonction de la tension d'accélération et à courant fixe ($I=2,2$ nA). b) Évolution de l'intensité de luminescence intégrée en fonction de la tension d'accélération sur différentes gammes spectrales.

De manière analogue, nous avons étudié l'influence du courant de sonde sur l'intensité de CL récoltée pour deux tensions d'accélération différentes (5 et 15 kV). La figure 3.3 représente les spectres de CL obtenus à 5 et 15 kV (figure 3.3.a et c) ainsi que l'évolution de l'intensité de luminescence sur différentes bandes spectrales en fonction du courant (figures 3.3.b et d). Comme il est généralement observé en cathodoluminescence, nous obtenons une évolution quasi-linéaire de l'intensité de CL en fonction du courant de sonde, et ce quel que soit la tension d'accélération utilisée. Nous n'avons jamais observé de phénomène de saturation de la luminescence ou de chute de l'intensité collectée. Afin de nous assurer de pouvoir détecter des signaux faibles, nous avons choisi d'utiliser des courants de sonde supérieurs à 2 nA pour la plupart des acquisitions.

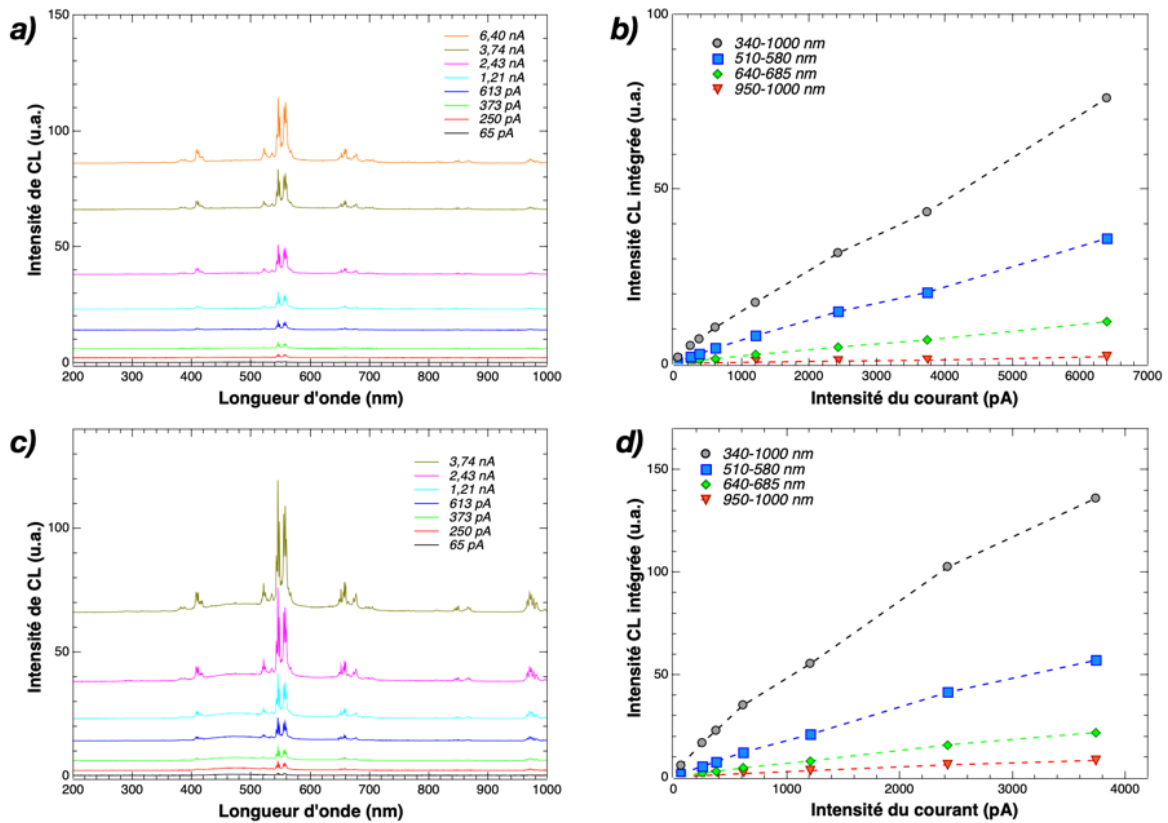


Figure 3.3 : Spectres de cathodoluminescence de l'échantillon B3 aux tensions d'accélération fixes de 5 (a) et 15 kV (c) et à différents courants. Évolution de l'intensité de luminescence intégrée en fonction de l'intensité du courant sur différentes gammes spectrales à 5 kV (b) et 15 kV (d).

1.2.2 Influence de la température de recuit sur la cathodoluminescence de l'échantillon A.

La figure 3.4 représente les spectres de cathodoluminescence des oxydes de silicium dopés à l'erbium des trois échantillons de la série A dans la gamme UV-Visible entre 300 et 1000 nm pour les différents états de recuit. Les pics des différents spectres de CL enregistrés, répertoriés sur la table 3.1 et sur le diagramme de la figure 3.5, sont répartis par groupes bien résolus et sont tous associés aux transitions électroniques intra-4f des ions Er^{3+} . Dans la majorité des cas, ces lignes d'émission de lumière résultent d'une désexcitation d'un état excité vers l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ de l'ion Er. Dans le cas de l'échantillon A1 (non-recuit), et contrairement au spectre de photoluminescence (figure 3.1), nous observons un signal de cathodoluminescence correspondant aux transitions intra-4f des ions Er^{3+} . Cette différence dans les émissions optiques observées est liée aux mécanismes d'excitation et/ou de recombinaisons distincts entre la cathodoluminescence et la photoluminescence. En effet, la

CL est plus énergétique et permet une meilleure excitation. Ainsi, le spectre de l'échantillon A1, présenté sur la figure 3.4.a, laisse apparaître 6 pics principaux et 3 pics de plus faible amplitude. Le plus intense, sous forme de doublet, et situé à 547-557 nm, peut être attribué à la transition électronique ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. On note également la présence de deux pics situés à 701 et 849 nm qui peuvent être associés à des transitions entre niveaux excités, respectivement ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$. Les autres pics ont des longueurs d'ondes de 382, 408, 432, 523, 659 et 815 nm et peuvent également tous être associés aux transitions électroniques ${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

Les spectres de CL des échantillons A2 et A3, recuit CTA à 1000°C et RTA à 1200°C, sont présentés sur les figures 3.4.b et 3.4.c. De prime abord, l'allure générale des spectres est similaire à celle de l'échantillon A1. Le pic le plus intense reste celui du doublet autour de 550 nm lié à la transition électronique ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Cependant, nous notons que certaines lignes de luminescence observées dans l'échantillon non-recuit ne sont plus présentes ou apparaissent. Dans l'échantillon A2, nous avons la présence d'un pic supplémentaire à 980 nm que nous attribuons à la transition électronique ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ mais également l'élargissement du pic à 547 nm. D'autre part, dans l'échantillon recuit par RTA, nous notons la disparition des pics à 382, 408, 432 et 815 et l'apparition du pic à 966 nm attribué à la transition électronique ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ainsi qu'un pic à 753 nm correspondant à la transition électronique entre niveaux excités ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$.

Lorsque nous comparons les spectres de CL des échantillons non recuits et recuits par la méthode classique (CTA) (figure 3.4.a et figure 3.4.b), on remarque qu'à l'exception de l'apparition du pic à 980 nm (transition électronique ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), leurs émissions sont similaires. Avec le recuit, le rapport d'intensité entre ces derniers augmente d'environ 1,5 pour tous les pics. Le recuit permettant de diminuer les défauts dans l'échantillon, nous pouvons attribuer cette augmentation de l'intensité à la diminution des transferts non radiatifs à l'origine de la perte de luminescence. L'apparition du pic supplémentaire à 980 nm peut quant à lui être attribué au réarrangement des atomes dans l'échantillon.

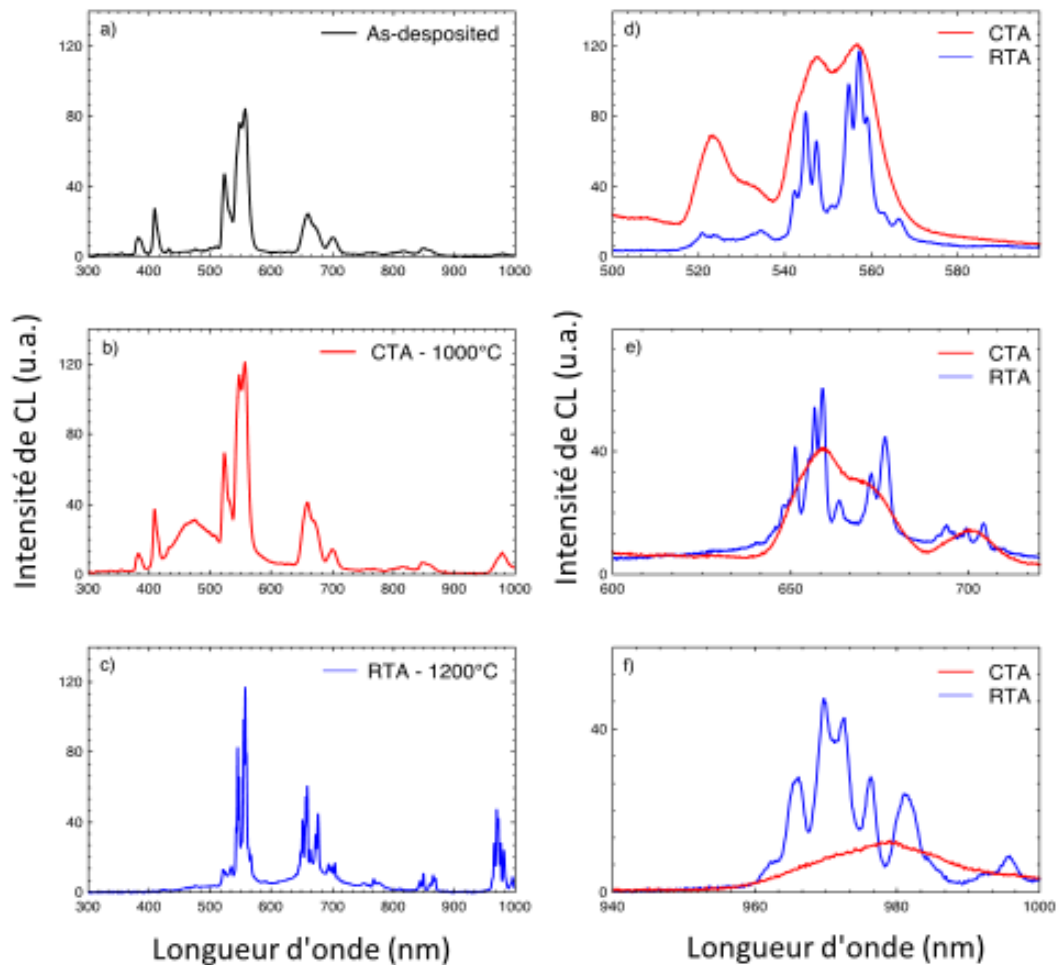


Figure 3.4 : Spectres de cathodoluminescence des couches minces de silice dopées erbium de la série A dans les états non recuits (a) recuits par CTA (b) et par RTA (c) dans la gamme 300-1000 nm. (d), (e), et (f) représentent une sélection de longueur d'onde des échantillons recuits par CTA et RTA.

Afin de faciliter l'étude de l'influence du recuit sur la luminescence, nous avons représenté sur les figures 3.4.d, e, et f, la superposition des spectres de CL obtenus pour les échantillons A2 et A3 sur des gammes spectrales réduites. Premièrement, nous remarquons que l'intensité des différents pics évolue avec le traitement thermique. En effet, nous observons une diminution significative du pic de luminescence émis à 523 nm après recuit rapide (figure 3.4.d) ainsi qu'une augmentation de l'émission à 980 nm (figure 3.4.f). Deuxièmement, nous pouvons également noter qu'après un recuit rapide (RTA), le spectre d'émission présente des pics plus fins et résolus que dans le cas du recuit classique. Cet affinement des pics, apparu à la suite du recuit rapide à 1200°C, peut être lié au changement d'environnement atomique des

centres d'émission des ions Er^{3+} tandis que l'apparition et la disparition de certains pics nous orientent vers l'hypothèse d'un changement de phase dans l'échantillon.

Transition	Longueur d'onde (nm)		
	Non recuit	CTA	RTA
${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	382	382	Non Visible (N.V.)
${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	408	408	N.V.
${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	432	432	N.V.
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	523	523	525-530
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	547-557	547-579	546-565
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	659-670	659-670	659-660-670
${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	701	701	700-702
${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	N.V.	N.V.	753-769
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	815	815	N.V.
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	849-860	849-860	843-869
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	N.V.	980	966-996
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1533-1547	1533-1547	1460-1575

Table 3. 2 : Tableau des transitions électroniques observées dans les échantillons recuits et non recuit de la série A.

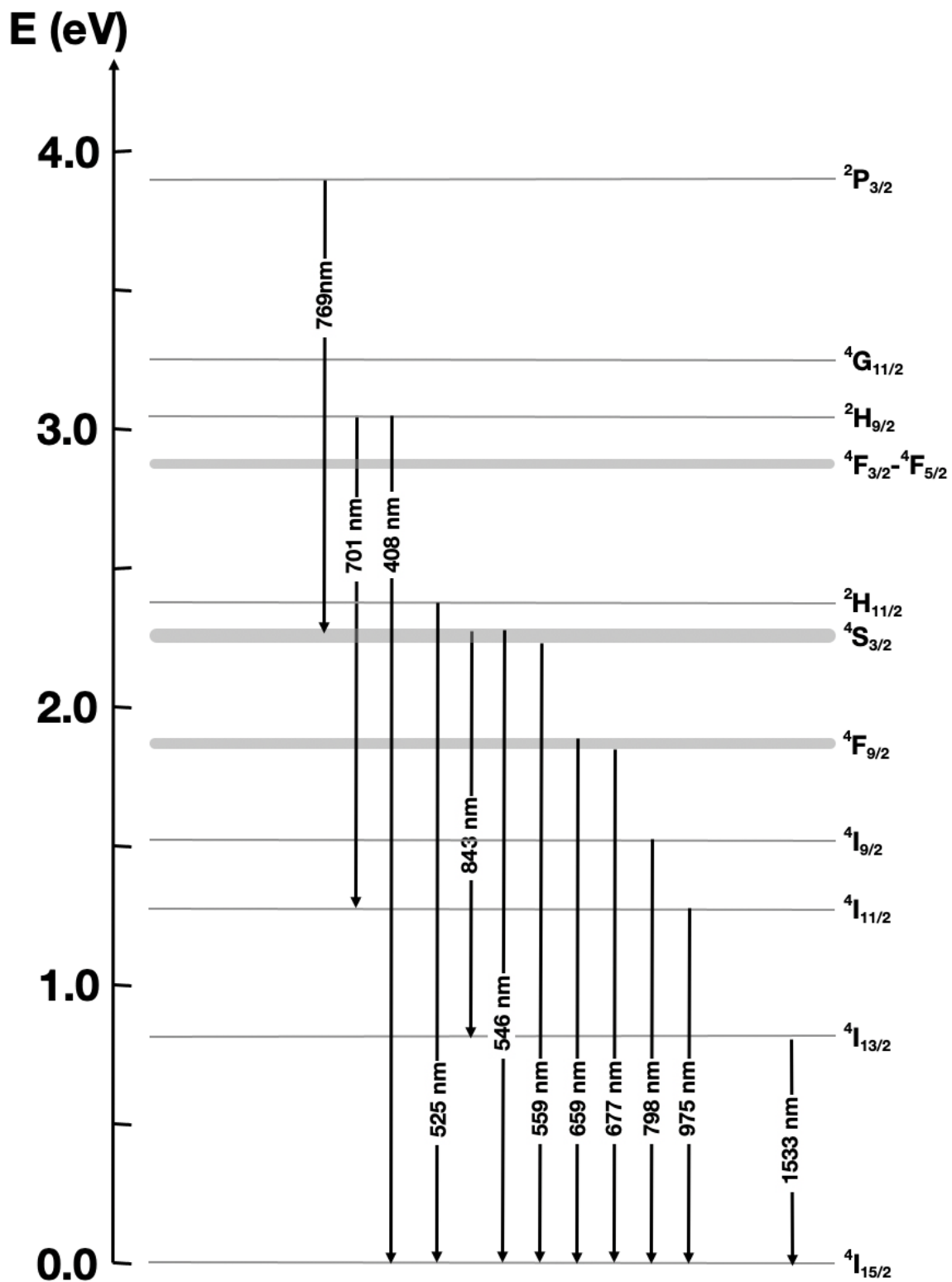


Figure 3.5 : Diagramme énergétique associé aux transitions électroniques observées dans les échantillons de la série A.

La figure 3.6 représente le spectre de CL dans le domaine de l'infrarouge mesuré sur les trois échantillons de la série A sur la gamme 1400 - 1700 nm. Comme nous avons pu l'observer dans le domaine de l'UV-Visible, les luminescences émises par les échantillons non recuit et recuit par CTA sont similaires (figure 3.6.a et figure 3.6.b). En effet, nous observons une seule réponse optique centrée à 1533 nm et présentant un épaulement à 1540 nm. On retrouve l'augmentation de l'intensité d'un rapport de 1,5 entre les deux émissions après un recuit classique. Ces pics peuvent être attribués à la transition électronique ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Dans le cas de l'échantillon recuit par la méthode RTA, dont le spectre est présenté sur la figure 3.6.c, nous observons une forêt de pics plus fins et résolus de 1460 à 1575 nm avec une augmentation de l'intensité à 1,53 μm d'un facteur 5 par rapport à l'échantillon A2. La différence observée entre les deux échantillons recuits, c'est-à-dire l'évolution d'un unique pic large peu résolu après un recuit CTA vers une dizaine de pics plus fins, intenses et résolus après un recuit RTA peut être due à l'évolution de la nanostructuration de l'échantillon telle que sa cristallisation. En effet, l'évolution d'une phase amorphe vers une (ou plusieurs) phase(s) cristalline(s) peut conduire à une modification de l'environnement des ions Er^{3+} ayant pour effet l'éclatement des niveaux d'énergie pouvant mener à un changement dans le spectre d'émission de l'échantillon après le traitement thermique rapide.

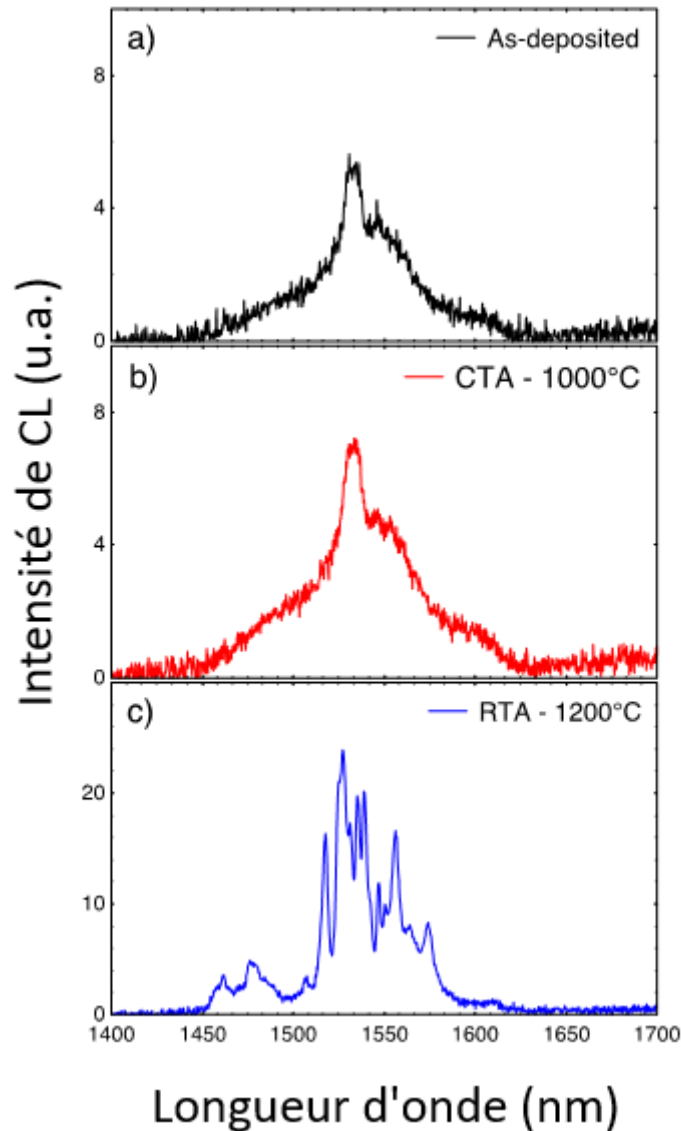


Figure 3.6 : Spectres de cathodoluminescence des couches minces de silice dopées erbium de la série A dans les états non recuit (a), recuit par CTA (b) et recuit par RTA (c) dans la gamme 1400-1700 nm du domaine de l'IR.

1.2.3 Influence de la température de recuit sur la cathodoluminescence de l'échantillon B.

Les spectres de CL enregistrés dans la gamme UV-Visible des échantillons recuits et non recuit de la série B sont présentés sur la figure 3.7. Comme nous l'avons observé pour l'échantillon non recuit de la série A, nous détectons pour l'échantillon B1 un signal de luminescence émis par les ions Er^{3+} . En effet, presque tous les pics observés précédemment (figures 3.4 et 3.6), et correspondant à des transitions électroniques de l'erbium vers l'état fondamental, sont présents pour l'échantillon B1. Nous identifions cinq pics principaux dont

le plus intense se situe à 659 nm et correspondant à la transition électronique de l'ion erbium ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Les quatre autres pics majoritaires sont situés à 522, 558, 701 et 979 nm que l'on peut attribuer respectivement aux transitions électroniques ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ et ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Nous observons également quatre pics mineurs à 408, 616, 800 et 849 nm correspondant aux transitions ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, et ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Notons que les pics sont larges et peu résolus et comme nous l'avons observé pour l'autre série, pourraient correspondre à une structure amorphe ou très faiblement cristallisée. Les pics à 530, 546 et 670 nm présentent un épaulement qui peut s'apparenter à un début de changement de structure tel qu'un début de cristallisation ou de changement de phase. Le spectre de CL obtenu après un traitement de recuit classique présente exactement les mêmes transitions que le spectre non recuit. Nous notons cependant une augmentation sensible de l'intensité des pics à 659 nm et 980 nm.

Après un traitement de recuit rapide, nous pouvons remarquer que le spectre présente des pics plus fins avec toujours trois contributions principales. Le pic le plus intense se situe à 544 nm et correspond à la transition électronique ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Nous remarquons également la disparition de trois pics mineurs à 408, 616 et 800 nm ainsi que l'apparition d'un pic 769 nm que nous associons à la transition électronique entre niveaux d'énergies ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$. Nous remarquons également que les épaulements observés précédemment à 530, 546, 670, 860 et 983 nm sont désormais des groupements de pics associés aux transitions électroniques ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

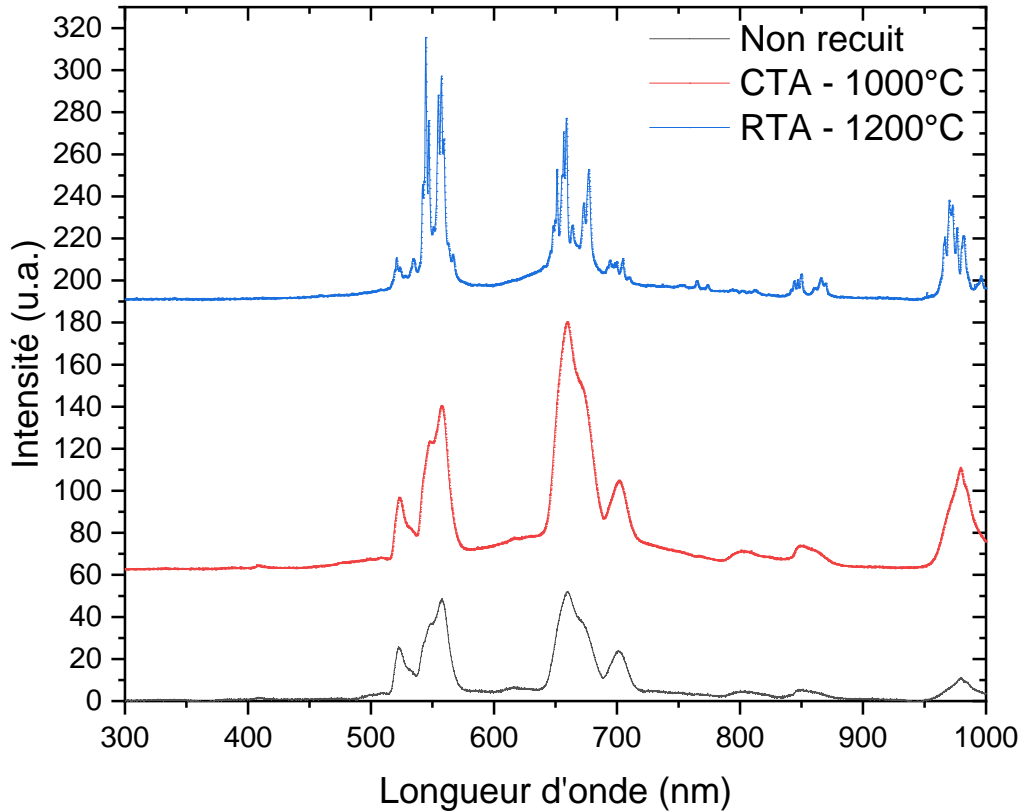


Figure 3.7 : Spectres de CL des couches minces de silice dopées erbium des échantillons de la série B dans les états non recuit (noir), recuit par CTA (rouge) et recuit par RTA (bleu) dans la gamme 300-1000 nm du domaine de l'UV-Visible.

Lorsque nous comparons les intensités des émissions de luminescence de ces trois échantillons, nous pouvons remarquer qu'elle augmente lors du traitement de recuit. Nous remarquons également que le pic majoritaire est le même dans le cas de l'échantillon non recuit et recuit par CTA (659nm) mais que celui-ci change lors du recuit par RTA. Dans ce cas, le pic majoritaire est situé à 546 nm, c'est-à-dire à la transition électronique $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Ces évolutions telles que l'apparition et la disparition de pics, l'augmentation de l'intensité, l'affinement des pics ainsi que l'éclatement des niveaux peuvent être lié à la formation ou au changement de phase, à une cristallisation de l'échantillon suite au recuit rapide et à un changement de l'environnement cristallin des ions Er^{3+} .

Transition	Longueur d'onde (nm)		
	Non recuit	CTA	RTA
${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	408	408	Non Visible (N.V.)
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	522-530	522-530	522-530
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	546-558	546-558	546-558
${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	616	616	N.V.
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	659-670	659-670	659-670
${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	701	701	701
${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	N.V.	N.V.	769
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	800	800	N.V.
${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	N.V.	N.V.	815
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	849	849-860	849-860
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	979	979-983	979-983
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1533-1547	1533-1547	1520-1573

Table 3.3 : Tableau des transitions électroniques observées dans les échantillons recuits et non recuit de la série B.

L'étude de l'émission de luminescence des échantillons dans le domaine de l'IR, présenté sur la figure 3.8 dans la gamme 1400-1700 nm, nous montre que nous avons une émission analogue dans le cas de l'échantillon non recuit et de celui recuit par CTA. En effet, dans les deux cas, nous avons un pic large et peu défini centré à 1533 nm avec une intensité de 5 u.a. et qui s'étend sur 60 nm. Cette unique transition électronique correspond à la transition intra-4f de l'erbium ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. En ce qui concerne l'émission de l'échantillon recuit par RTA, nous observons la même transition électronique avec la plus haute intensité de 7 u.a. située à 1528 nm que nous pouvons également attribuer à la transition électronique ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Cependant, nous notons que nous n'avons plus un unique pic mais un groupement de sept pics plus fins et résolus que précédemment qui s'étend sur une largeur de 60 nm. Ce phénomène, que l'on peut expliquer par l'éclatement des niveaux d'énergie de ${}^4\text{I}_{13/2}$ peut être la conséquence de la cristallisation de la phase contenant de l'erbium dans notre échantillon comme observé dans le domaine UV-visible.

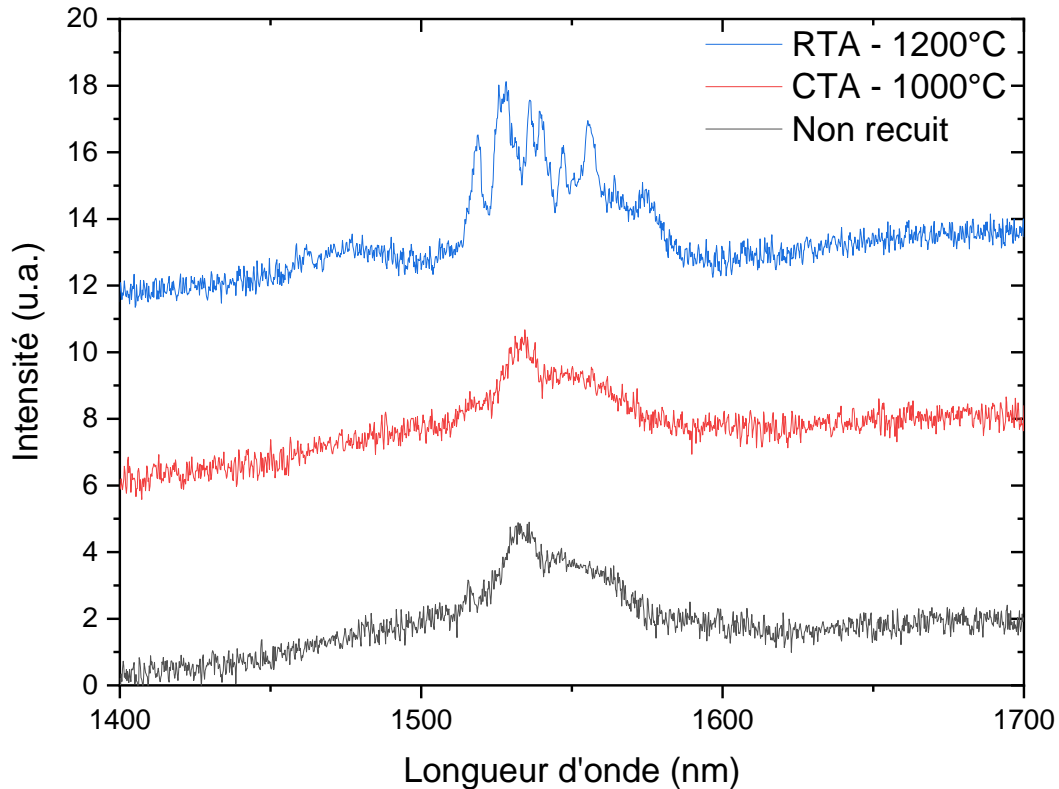


Figure 3.8 : Spectres de cathodoluminescence des couches minces de silice dopées erbium de la série B dans les états non recuit (a), recuit par CTA (b) et recuit par RTA dans la gamme 1400-1700 nm du domaine de l'IR.

1.3 Discussion et comparaisons des différences entre les deux séries d'échantillons

Après avoir étudié individuellement chaque série d'échantillon, nous pouvons comparer les différences observées. Dans tous les cas, nous remarquons que les transitions électroniques donnant lieu à une luminescence observée sur les spectres sont issues des transitions intra-4f de l'ion Er^{3+} . Cependant, la réponse spectrale selon les paramètres d'élaboration (série A ou B) et selon le type de recuits diffèrent.

Ainsi, les échantillons non recuits et recuits par CTA présentent une signature spectrale de luminescence typique des ions Er^{3+} dans une matrice de silice [185,186] pour laquelle nous pouvons faire l'hypothèse qu'elle n'est pas cristallisée en raison des pics larges et peu résolus. À la vue de ces spectres, il est difficile de savoir si le recuit classique a eu une influence significative sur la structure des échantillons et plus particulièrement sur l'évolution de la répartition des ions Er^{3+} . En effet, le recuit CTA améliore l'intensité de CL ce qui est à la fois

dû à la restauration des défauts d'élaboration ou des premiers stades de l'évolution de la structure que nous observons avec le recuit RTA.

Nous remarquons cependant que l'augmentation de la concentration en Er (série B) influe sur la signature spectrale à la fois pour l'échantillon non recuit, mais également après un recuit classique. Nous pouvons supposer qu'en raison de la plus forte concentration d'Er dans la série B, l'environnement des ions Er est différent selon la série d'échantillon et favorise ainsi certaines transitions intra-4f par rapport à d'autres.

Les spectres de cathodoluminescence des échantillons recuits par RTA semblent montrer que ce traitement thermique a permis la cristallisation de l'échantillon. En effet, nous observons des pics fins et résolus dans les deux cas étudiés. Ces deux échantillons donnant lieu à la détection des mêmes transitions électroniques. Si nous comparons les spectres obtenus dans les domaines de l'UV-Visible et de l'infrarouge, nous pouvons observer que leur signature spectrale est différente pour chaque transition électronique. Soit les différents pics composant une transition électronique diffèrent, soit leur intensité relative est différente.

Ainsi, dans les deux cas nous avons les pics les plus intenses situés à 546 et 558 nm, correspondants à la transition électronique $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Cependant, dans le cas de l'échantillon B3, le pic le plus intense est celui situé à 546 nm et les deux sont clairement séparés en deux pics distincts. En revanche, dans le cas de l'échantillon A3, la séparation est moins franche et le pic situé à 558 nm est plus intense. Le même type d'observation peut être fait sur les pics situés à 656, 679 et 704 nm ou encore à 850 et 866 nm correspondants respectivement aux transitions électroniques $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ et $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Notons que ces constatations s'appliquent également aux spectres obtenus dans le domaine de l'infrarouge (figures 3.4 et 3.6) où nous pouvons voir que l'éclatement des niveaux d'énergie ne donne pas lieu aux mêmes nombres et aux mêmes énergies.

En résumé, les modifications observées sur les spectres de cathodoluminescence et de photoluminescence au cours des différents traitements thermiques permettent de proposer différentes hypothèses sur l'évolution des échantillons, la nature ou encore la structuration des phases et l'environnement des ions Er^{3+} . En effet, nous savons que les ions Er^{3+} peuvent précipiter dans les matrices telles que la silice en raison de leur faible solubilité dans cette dernière. Nous savons également que suite au recuit, les phases peuvent cristalliser et donc mener à un changement d'environnement des ions Er^{3+} . Aussi, la nature cristalline des phases peut différer en fonction du type de recuit ainsi que du taux de dopant introduit dans

l'échantillon ou encore de la présence ou pas d'un excès de silicium favorisant ainsi la présence de nanocristaux. Toutes ces caractéristiques peuvent donc avoir des conséquences sur les propriétés de luminescences des échantillons et particulièrement des ions Er^{3+} .

En revanche, les spectres des échantillons recuits par RTA et particulièrement ceux acquis dans le domaine de l'infrarouge nous permettent d'émettre l'hypothèse que les échantillons sont cristallisés en raison de la présence de pics fins et définis. Le fractionnement en plusieurs pics correspondant à une même transition électronique que l'on observe généralement lors de l'éclatement des niveaux d'énergie suggère également que ces échantillons sont cristallisés. De plus, ces transitions électroniques évoquent la présence de pyrosilicates d'erbium dont Y. Gao et al. ont montré l'influence sur les émissions de luminescence et donc la possibilité de les identifier en fonction du polymorphe [147,148,186]. La comparaison de la signature spectrale des deux échantillons recuits par RTA suggère que nous avons la présence de deux arrangements cristallographiques différents dans ces échantillons et que nous pouvons donc nous attendre, selon la température de recuit utilisée, à distinguer la phase silicate d'erbium dans les configurations $\gamma\text{-Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ou $\alpha\text{-Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mais également à un mélange de ces deux configurations [186,187].

Par ailleurs, des mesures de CL complémentaires effectués sur d'autres zones des échantillons A3 et B3 sont présentées sur la figure 3.9. L'étude des différents pics nous montre que la signature spectrale est différente de ce que nous avons observé précédemment. En effet, nous avons dans le cas de l'échantillon A3 moins de pics correspondants à l'éclatement des niveaux d'énergie de la transition électronique ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Dans le cas de l'échantillon B3, ce sont les rapports entre les pics qui sont différents. Ces observations viennent donc ajouter une hypothèse supplémentaire, à savoir la présence de plusieurs polymorphes dans un même échantillon.

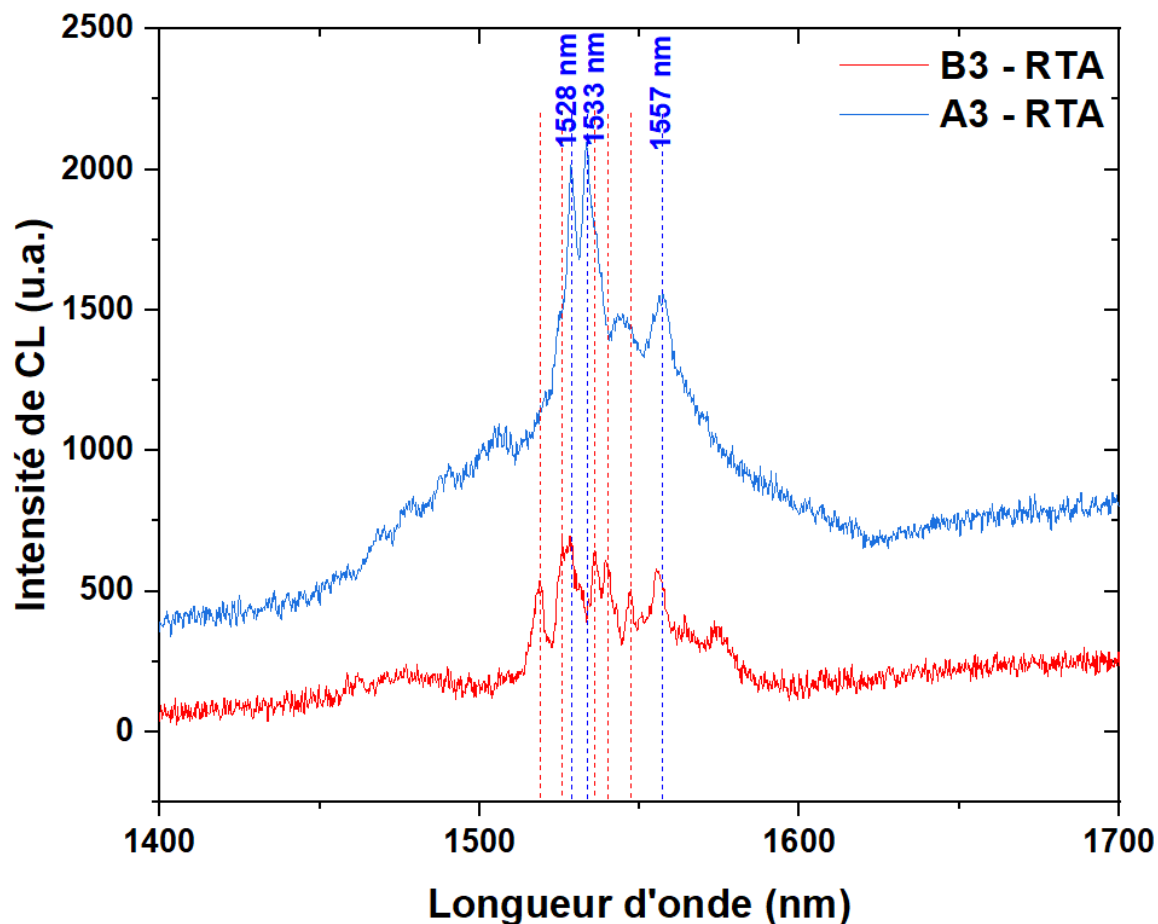


Figure 3.9 : Spectres de cathodoluminescence des couches minces de silices dopées erbium A3 (a) et B3 (b) dans les états recuits par RTA.

2. Caractérisation des propriétés structurales

Comme nous l'avons vu précédemment, les changements de structures et d'environnement cristallin des ions Er^{3+} peuvent être à l'origine des changements de propriétés optiques et donc de l'évolution de la luminescence de nos échantillons. Afin de comprendre et corréler ces différents changements qui peuvent avoir lieu suite aux recuits, nous avons décidé de caractériser la structure de nos échantillons par deux techniques différentes et néanmoins complémentaires : la Sonde Atomique Tomographique (SAT) et la Microscopie Électronique en Transmission (MET). Les analyses en SAT ont été faites à l'aide de la sonde assistée par laser LAWATAP, les images MET des échantillons non recuits et recuits par CTA ont été effectuées par Marzia Carrada au CEMES de Toulouse à l'aide d'un microscope FEI Tecnai F20 équipé d'un canon à émission de champ Schottky fonctionnant à

une tension d'accélération de 200 keV. Les analyses par MET des échantillons recuits par RTA ont été effectuées au GPM par Dr Celia Castro sur un MET ARM JEOL 200F équipé également d'un canon à électron de type Schottky et opéré à 200 keV.

2.1 Échantillons non recuits

2.1.1 Microstructure initiale de la série A

La figure 3.10 représente le spectre de masse issu de l'analyse par SAT de l'échantillon non recuit de la série A. Nous pouvons remarquer que chaque pic peut être attribué à un ion unique ou un ion moléculaire de silicium, d'oxygène ou d'erbium. Ainsi, nous pouvons identifier les espèces telles que le silicium, l'oxygène et l'erbium sous les formes suivantes : Si^+ , Si^{2+} , Si^{3+} , O_2^+ , O_2^{2+} , Er^{2+} , Er^{3+} ainsi que les ions moléculaires SiO^{2+} , SiO^+ , SiO_2^{2+} , SiO_2^+ , ErO^{2+} , ErSiO_2^+ et SiEr^{3+} .

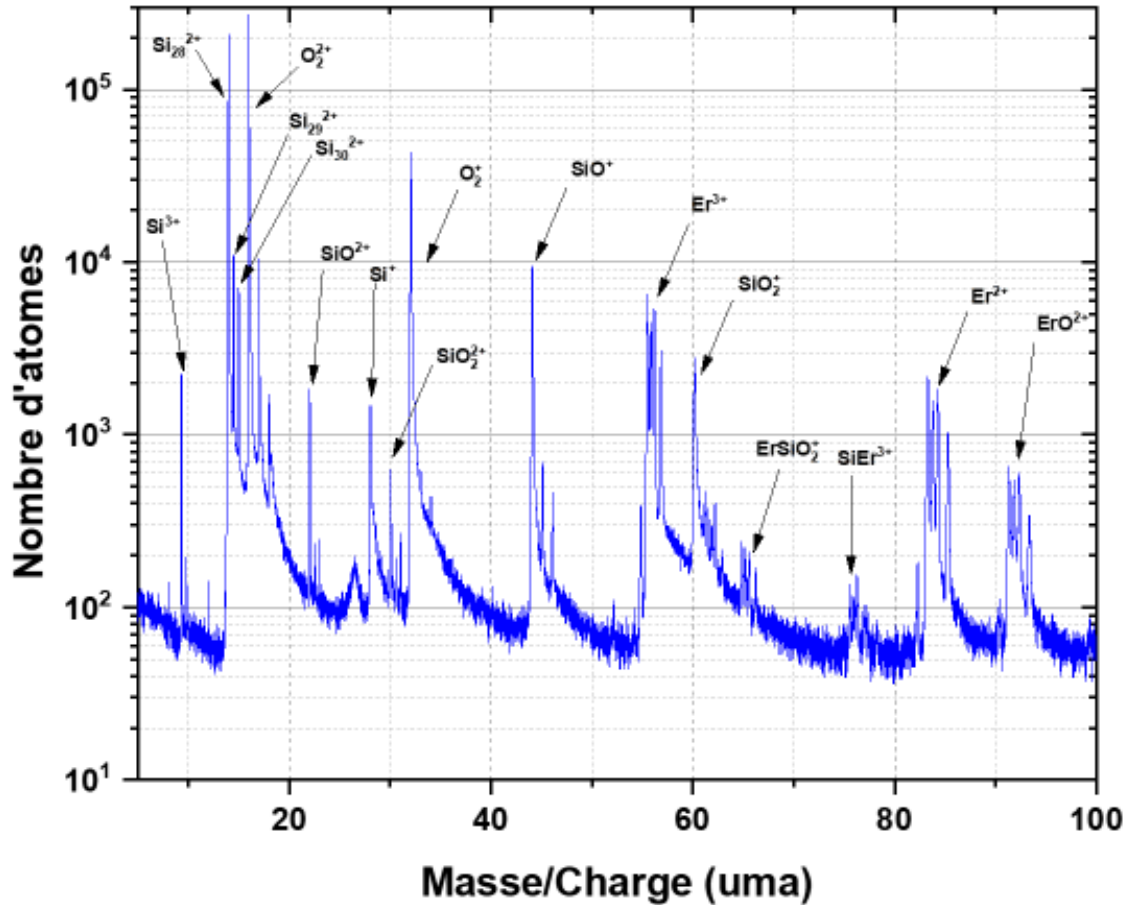


Figure 3.10 : Spectre de masse de la couche mince de $\text{SiO}_2, \text{Er}_2\text{O}_3$ non recuite de la série A obtenu par SAT.

Les résultats obtenus en sonde atomique nous permettent de calculer la composition chimique globale du volume de l'échantillon analysé. Ainsi, les concentrations mesurées sont de $21,8 \pm 1,0$ at.% pour le silicium, $68,9 \pm 1,0$ at.% pour l'oxygène et $9,3 \pm 1,0$ at.% pour l'erbium. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 3.3. Les différents échantillons de la série A étant issus de la même plaque initiale avant d'être séparée en trois morceaux et recuits, nous pouvons considérer que cette composition représente la composition moyenne de tous les échantillons de la série, qu'ils soient non recuits, recuits par CTA ou par RTA.

Des cartographies 3D des trois éléments chimiques obtenues par SAT, ainsi que des coupes sont représentées sur les figures 3.11.a et b. Ces analyses nous permettent de caractériser l'état initial de l'échantillon avant recuit. Ces cartographies nous permettent d'appréhender visuellement l'homogénéité de la distribution atomique des principaux éléments que sont le silicium et l'erbium. Nous remarquons la présence de zones plus concentrées en Er et en Si et d'autres moins concentrées en Er et en Si signe d'une inhomogénéité à l'échelle atomique dès

l'élaboration de l'échantillon. Ces inhomogénéités sont mises en évidences sur la figure 3.11.b où nous pouvons bien voir dans les zones encadrées, les zones plus ou moins riches en Er et en Si.

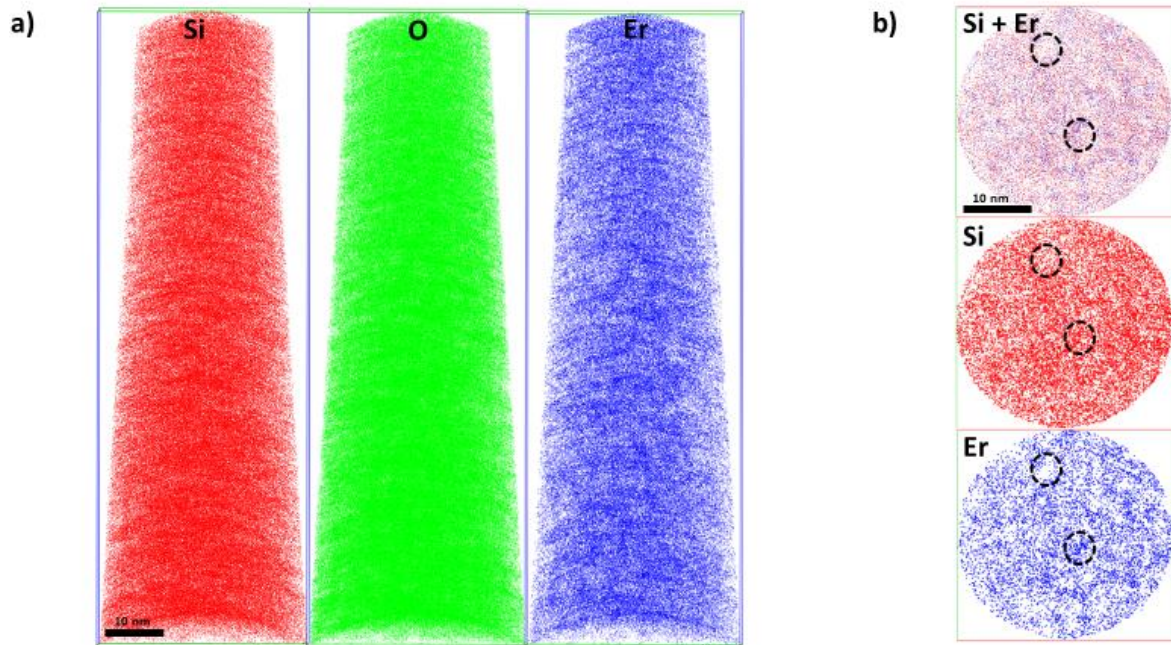


Figure 3.11 : Cartographies atomiques des reconstructions 3D du volume total analysé ($34 \times 34 \times 80 \text{ nm}^3$) de l'échantillon A1 en sonde atomique (a) et d'une coupe transversale (b) ($32 \times 32 \times 3 \text{ nm}^3$).

Par ailleurs, pour confirmer cet état de départ, nous avons effectué un test statistique d'homogénéité selon la méthodologie proposée par Thuvander et al. [161]. Ce procédé, développé dans le chapitre 2, consiste à comparer la distribution de fréquence d'un élément dans le volume à partir des données obtenues en sonde avec sa distribution binomiale, c'est-à-dire aléatoire. Les résultats de ce test sont présentés sur la figure 3.12. Ils mettent en évidence l'inhomogénéité de la distribution atomique des atomes de Si (figure 3.12.a) et d'Er (figure 3.12.b) dans l'échantillon que nous avons au préalable observé visuellement sur la figure 3.11.b. Ces inhomogénéités sont caractérisées notamment par la formation de petits germes d'Er.

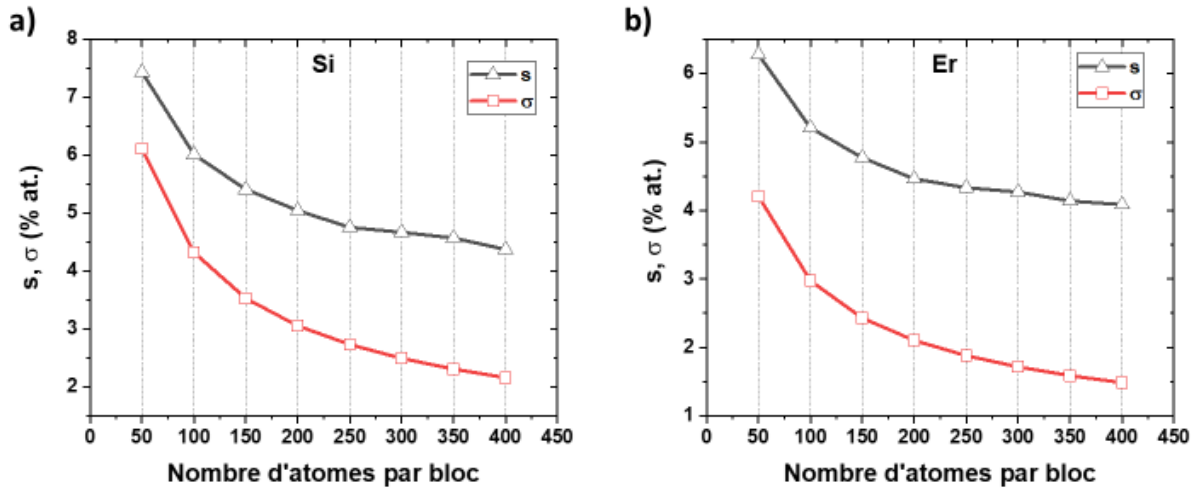


Figure 3.12 : Tests statistiques de Thuvander sur la distribution des atomes de Si (a) et Er (b) effectués dans le volume analysé en SAT de l'échantillon Al non recuit.

Des analyses par MET, réalisées en coupe transverse, sur l'échantillon A1 ont également été réalisées. Les micrographies sont présentées sur la figure 3.13 à deux grossissements différents. Elles confirment les résultats obtenus en SAT, c'est-à-dire que le dépôt est homogène sur toute l'épaisseur de la couche à grande échelle, cependant, cette série présente des inhomogénéités à l'échelle nanométrique caractérisées par le regroupement des atomes d'Er ou de Si. De plus, nous pouvons en conclure que ce qui est observé par SAT, et donc à l'échelle d'un volume d'une pointe prélevée dans l'échantillon est représentatif de l'ensemble de l'échantillon et peut ainsi être généralisé. En effet, à faible grossissement (figure 3.13.a), l'échantillon semble inhomogène et laisse apparaître un contraste de phases dont la structure est uniaxiale dans la direction de croissance de la couche d'intérêt. Lorsque le grossissement est augmenté (figure 3.13.b), nous pouvons observer, à l'échelle nanométrique, des zones de contrastes sombres correspondant aux zones riches en Er et d'autres de contrastes clairs correspondant aux zones riches en Si. Notons également que nous n'observons pas de formation de couche intermédiaire à l'interface entre le substrat et la zone d'intérêt de l'échantillon pouvant interférer avec l'analyse des résultats obtenus lors de la caractérisation optique.

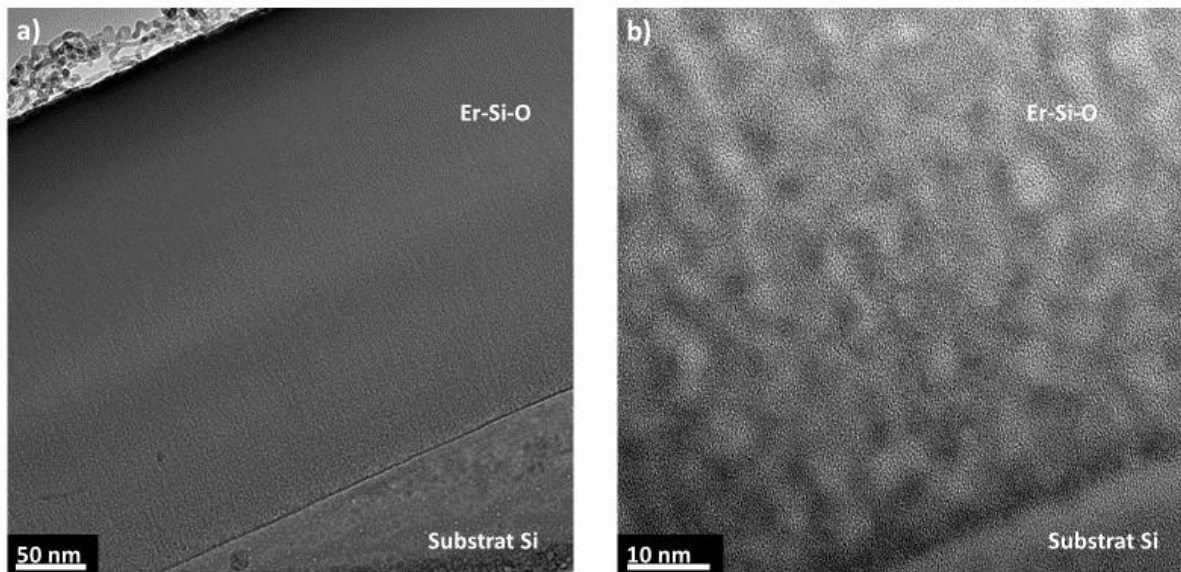


Figure 3.13 : Images MET en champ clair (a) et haute résolution (b) HRTEM des coupes transversales de la couche mince dopée à l'erbium Al pour deux grossissements différents.

Ces observations, signes du regroupement entre les atomes de Si d'une part et d'Er d'autre part, peuvent s'expliquer par la forte concentration en Er et par le procédé de fabrication. Dans des systèmes de type $\text{SiO}_x : \text{Er}$, il a été démontré que plus l'excès en silicium augmente, plus les atomes de silicium sont distribués de manière homogène et inversement. De plus, la température élevée utilisée lors de l'élaboration, à savoir 500°C , peut favoriser la migration et l'agrégation des atomes de Si et d'Er lors du dépôt en augmentant leur mobilité [89,97]. Parallèlement, lorsque le silicium est distribué de manière inhomogène, les atomes d'erbium le sont également. Ainsi, l'inhomogénéité de l'erbium concorde avec celle du silicium.

2.1.2 Microstructure initiale de la série B

Les résultats des analyses en sonde atomique de l'échantillon non recuit de la série B sont présentés sur la figure 3.14. Les concentrations obtenues à l'aide du traitement des résultats acquis lors de l'analyse sont de $21,7 \pm 1,0$ at.% pour le silicium, $61,6 \pm 1,0$ at.% pour l'oxygène et $16,7 \pm 1,0$ at.% pour l'erbium. Une analyse visuelle des cartographies des atomes de Si et d'Er, présenté sous forme de coupes transversales (figures 3.14.a et b) montrent que la

répartition atomique apparente lors de la reconstruction 3D des volumes analysés ne permet pas de conclure sur l'homogénéité de cet échantillon. Ainsi, comme précédemment, nous avons réalisé des tests statistiques de Thuvander afin de rendre compte de cette distribution. Ainsi, les résultats obtenus, présentés sur les figures 3.14.c et d, montrent que l'on peut considérer l'état de départ des échantillons de cette série comme inhomogène. En effet, la courbe représentant la distribution des atomes dans le volume d'analyse ne se superpose pas avec le cas d'une distribution aléatoire. Cependant, nous remarquons que l'écart entre les deux courbes est faible, et en tout cas bien inférieur au cas de la série A. L'inhomogénéité dans ce cas est moins prononcée que précédemment.

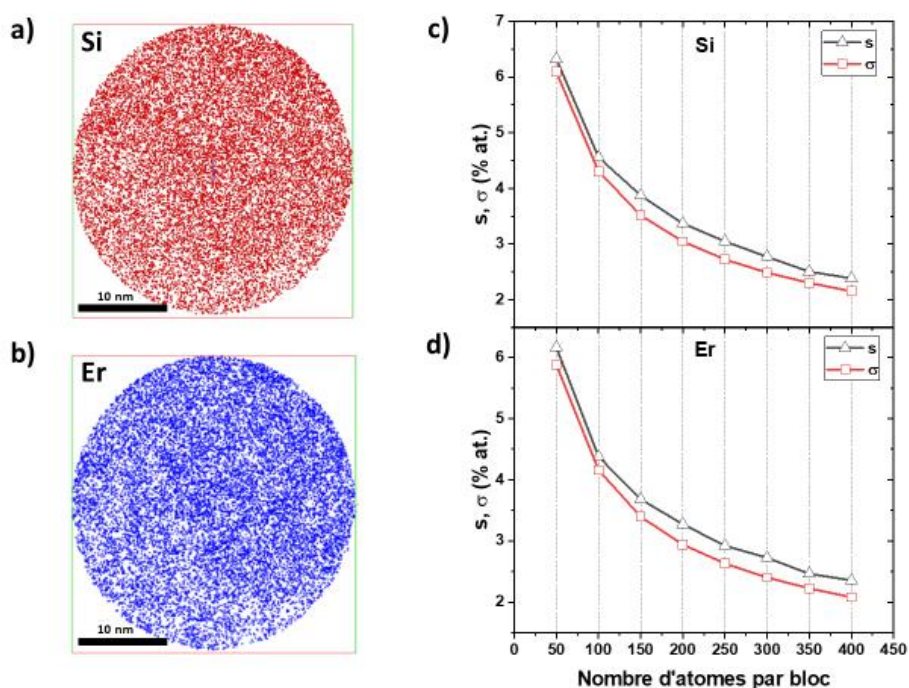


Figure 3.14 : Cartographies atomiques 3D en coupes transversales ($33 \times 33 \times 3 \text{ nm}^3$) du volume analysé en SAT (a,b) et tests statistiques de Thuvander (c,d) des atomes de Si et Er de l'échantillon non recuit B1.

2.1.3 Comparaison entre les deux échantillons non recuits

Lorsque l'on compare la répartition atomique des deux échantillons, étudiée à travers le test statistique de Thuvander, nous pouvons nous apercevoir que l'échantillon A1 présente une plus grande inhomogénéité que l'échantillon B1. En effet, la courbe représentant sa

répartition atomique est bien plus éloignée de la courbe binomiale. Sachant que dans les deux cas, le procédé de fabrication est le même, cette différence de l'état de départ peut s'expliquer d'une part par la différence de quantité de dopant qui est 1,8 fois plus importante dans l'échantillon B1 que dans l'échantillon A1 (Table 3.4), et d'autre part par l'ajout d'un excès de Si dans ce même échantillon (par rapport à l'oxygène). Ainsi, même si nous observons toujours une affinité préférentielle entre atomes de Si et entre atomes d'Er, Beainy et al. ont précédemment démontré cette affinité entre les deux espèces (Si et Er) dans le cas de couches minces de silice enrichies en silicium et dopé à l'Er. Dans ces études, les échantillons contenaient un excès de silicium par rapport à la silice et des quantités d'Er de l'ordre de 1 à 2 % at. [90]. Dans notre cas, nous avons un excès d'oxygène par rapport à la silice. Nous pouvons émettre l'hypothèse que le ré-arrangement atomique lors du dépôt, est fortement dépendant des concentrations des trois éléments et de leurs rapports. D'autre part, la faible intensité des émissions spectrales et les pics larges obtenues lors de la caractérisation optique de ces deux échantillons peut s'expliquer par l'état amorphe des couches d'intérêt dans ces deux échantillons. En effet, les analyses en MET laissent penser que l'échantillon A1 ne présente aucune cristallisation dans son état de départ et que nous pouvons élargir cette observation à l'échantillon B1. Il n'existe aucune phase cristalline de Si-O-Er correspondant aux concentrations mesurées.

SiO ₂ : Er ₂ O ₃	X _{Si}	X _O	X _{Er}
A1	21,8 ± 1,0 at. %	68,9 ± 1,0 at. %	9,3 ± 1,0 at. %
B1	21,7 ± 1,0 at. %	61,6 ± 1,0 at. %	16,7 ± 1,0 at. %

Table 3. 4 : Compositions atomiques de Si, O et Er des couches minces de SiOx dopées Er mesurés sur les échantillons non recuits des séries A et B.

2.2 Influence du recuit classique (CTA) sur la nanostructure des échantillons

2.2.1 Étude de l'échantillon A2

La figure 3.15 représente les cartographies en coupe transversale du volume analysé en SAT dans l'échantillon A2 recuit par CTA, des atomes de Si, ¹⁶O, O₂⁺ et Er. Cette analyse permet d'observer l'évolution de la nanostructuration de l'échantillon après le traitement

thermique classique, c'est-à-dire à une température de 1000°C pendant 4h. Nous pouvons observer sur ces cartographies atomiques que deux phases se sont formées suite au recuit. La séparation des phases conduit à la formation d'une structure formée par deux réseaux interconnectés dont l'un est riche en Erbium et l'autre pauvre en Erbium. L'épaisseur typique de la phase riche en erbium est comprise entre 2 et 4 nm. L'étude de la distribution atomique des différents éléments met en évidence non seulement une séparation de phase mais également une corrélation de position entre les atomes de Si et d' ^{16}O ainsi qu'entre les atomes d'Er et d' O_2^+ . En effet, nous pouvons voir que les deux espèces détectées pour l'oxygène ne s'évaporent pas de la même manière. Ainsi, l'oxygène O_2^+ possède la même répartition atomique que l'Er et semble donc lié à la phase riche en erbium. De la même manière, l'oxygène ^{16}O possède la même répartition que le silicium. Cependant, dans le cas du silicium et de ^{16}O , nous pouvons voir d'après leur répartition atomique qu'ils sont également très présents dans les phases riches en Er alors qu'à l'inverse, l' O_2^+ et l'Er sont très peu voire absent de la phase pauvre en Er.

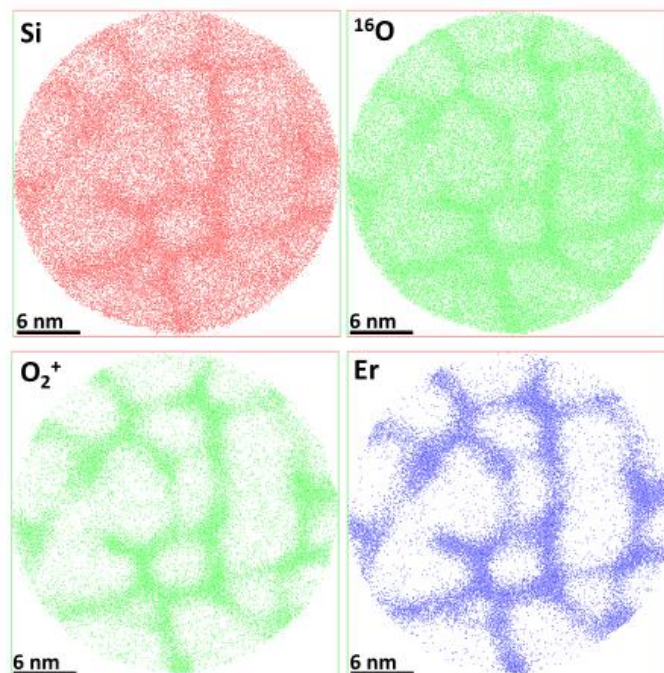


Figure 3.15 : Cartographies atomiques 3D d'une coupe transversale ($32 \times 32 \times 3 \text{ nm}^3$) du volume analysé en SAT de l'échantillon A2 représentant la répartition des atomes de Si, ^{16}O , O_2^+ et Er.

Afin de comprendre l'évolution de cette séparation de phases et d'évaluer la composition de ces phases, nous avons réalisé un profil de concentration à travers les deux phases présentes. La figure 3.16.b présente le profil de composition réalisé le long de la flèche de la figure 3.16.a. Ce profil de concentration nous permet de confirmer la présence alternativement de phases riches et pauvre en erbium. L'étude des compositions nous permet d'identifier des zones riches en silicium comme étant de la silice SiO_2 et ne contenant pas d'Erbium. Par ailleurs, les concentrations mesurées dans les zones riches en Erbium correspondent à la phase de silicate d'erbium de composition $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

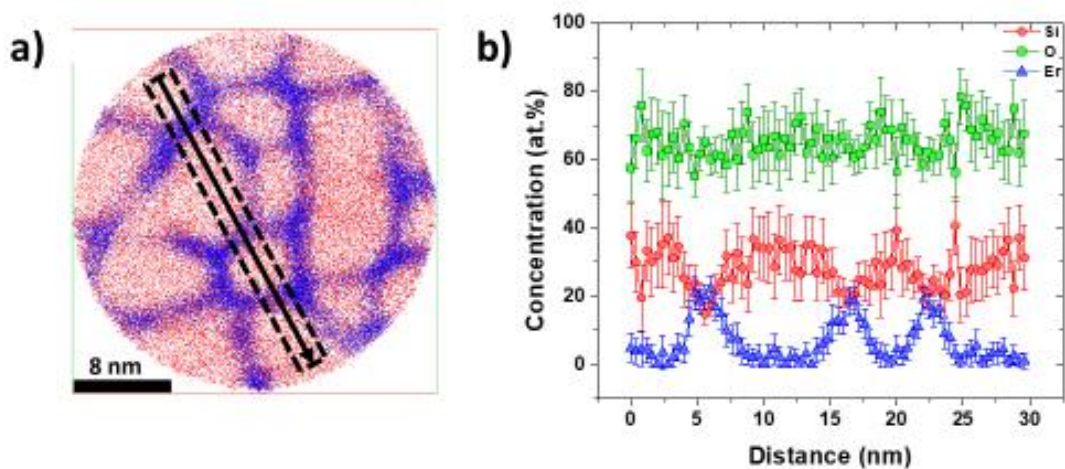


Figure 3.16 : Cartographie atomique 3D d'une coupe transversale ($32 \times 32 \times 3 \text{ nm}^3$) du volume analysé en SAT de l'échantillon A2 représentant les atomes de Si et d'Er (a) et profil de concentration linéaire effectué le long de la coupe transversale.

Nous avons également regardé comment la nanostructuration de la phase riche en Er se développait selon la direction de croissance. Nous avons représenté sur la figure 3.17, une coupe longitudinale du volume reconstruit dans la direction d'analyse. Nous remarquons sur la figure 3.17.a que la distribution des atomes d'Er est inhomogène et que des enrichissements en Er sont présents sous forme de colonne. La figure 3.17.b, qui présente la carte d'isoconcentration des atomes d'erbium, montre bien la présence de colonnes de silicate d'Erbium le long de la direction de croissance et également la présence de colonnes pures en silice.

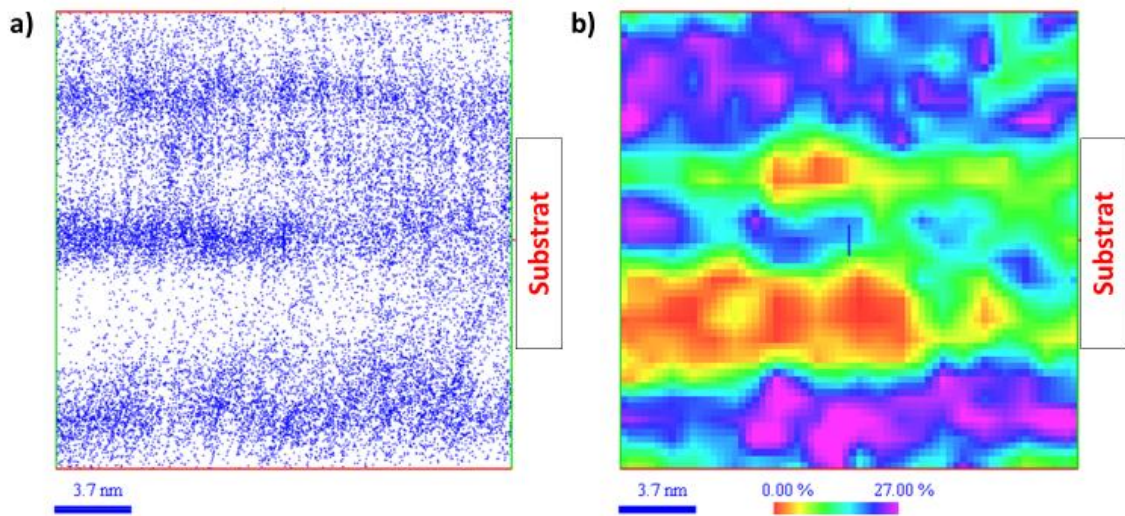


Figure 3.17 : Cartographie 3D (a) et carte d'isoconcentration (b) des atomes d'erbium sur une coupe longitudinale de l'échantillon A2 ($23 \times 23 \times 10 \text{ nm}^3$).

Nous sommes donc en présence d'une structure complexe en forme de nid d'abeille dans le plan et colonnaire dans le long de l'épaisseur de l'échantillon.

Pour comprendre comment le recuit a pu engendrer une telle structuration à l'échelle atomique, nous avons représenté sur la figure 3.18, la carte d'isoconcentration des atomes d'Er d'une coupe longitudinale de l'échantillon non recuit. Nous observons la présence des mêmes inhomogénéités locales que celles observées dans le plan (cf. figure 3.11), avec des zones riches ou pauvres en erbium. Ces inhomogénéités locales, présentes dès l'élaboration, peuvent être considérées comme de potentiels sites de germination. Notons que nous n'avons pas trouvé d'inhomogénéités de type colonnaires dans les analyses en SAT de l'échantillon non recuit. Le modèle de Movchan et Demchishin [188], adapté notamment par Thornton [189] semble pertinent pour décrire l'aspect du matériau. En effet, d'après sa description qui est schématisée sur la figure 3.19, notre échantillon se situe dans la zone T. Nous avons des grains sans rugosité de surface mais pas encore de colonne. La structuration colonnaire étant arrivée par la suite, lors du recuit. Nous pouvons supposer que le recuit favorise la formation de colonne de silicate d'erbium selon la direction de croissance par diffusion des atomes d'erbium.

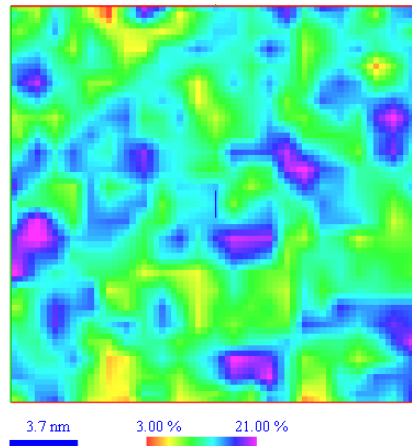


Figure 3.18 : Carte d'isoconcentration des atomes d'erbium sur une coupe transversale de l'échantillon A1 ($22 \times 22 \times 10 \text{ nm}^3$).

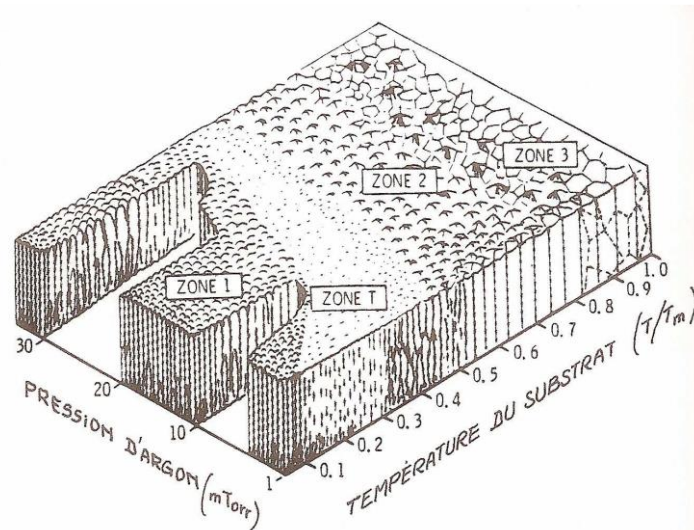


Figure 3.19 : Schéma adapté par Thornton représentant le modèle de Movchan pour décrire les différents types de structure obtenus lors de l'élaboration des matériaux en fonction des paramètres. Tiré de [189].

Pour mieux se rendre compte de ces observations, nous avons réalisé des analyses de MET. Les figures 3.20.a et b présentent deux micrographies obtenues en coupe transversale pour deux grossissements différents. Dans un premier temps, nous pouvons voir, que suite au recuit, l'échantillon est inhomogène sur toute l'épaisseur du film avec la présence de différents contrastes sur la figure 3.20.a associée à la séparation de phase observée précédemment en SAT. Les différents contrastes pouvant être associés à la phase de silice et à la phase de silicate d'erbium. Nous pouvons également noter la présence d'une couche à l'interface entre

le substrat et le film. Nous n'avons pas mené d'étude approfondie sur cette couche interfaciale, mais nous pouvons supposer qu'elle correspond à une couche de silice. La figure 3.20.b, réalisée à un grandissement plus important autour de l'interface substrat/film, nous permet de voir que la structure formée par la phase riche en Er, ici en clair, constitue bien un réseau interconnecté. Aussi, ce réseau présente un axe préférentiel le long de l'épaisseur de la couche comme nous l'avons observé par SAT. Enfin, le cliché de diffraction électronique présenté sur la figure 3.20.c permet de mettre en évidence la nature amorphe de l'échantillon.

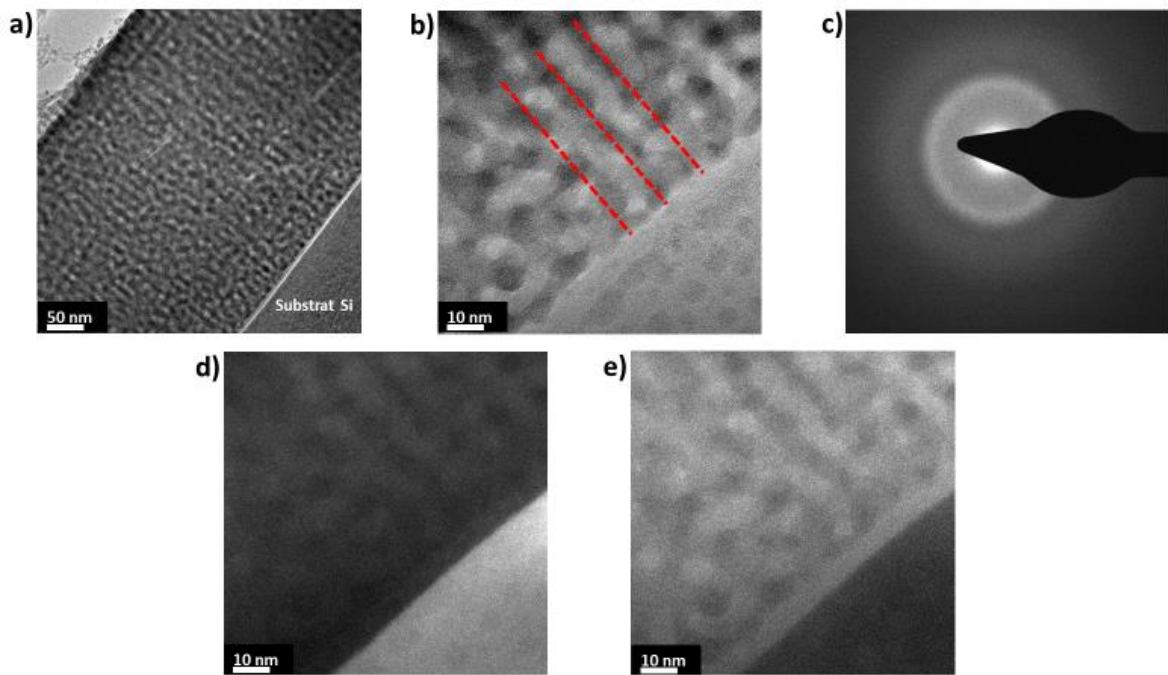


Figure 3.20 : Images TEM en champ clair (a) et haute résolution (b) dans deux grandissements différents et diagramme de diffraction (c) des coupes transversales de la couche mince dopée à l'erbium A2. Images en mode EFTEM du silicium (d) et de la silice (e) de l'échantillon A2.

Les figure 3.20.d et figure 3.20.e montrent des images par énergie filtrée (EFTEM) du pic de plasmon du Si et de SiO₂. L'image EFTEM du silicium (figure 3.20.d) a été obtenue en utilisant un filtre à une énergie de 17 eV qui correspond à l'énergie de perte de plasmon du silicium dans la silice. Sur cette image, le silicium est visible sous forme de contraste clair, comme nous pouvons le voir au niveau du substrat. L'image EFTEM de la silice (figure 3.20.e) a été obtenue en utilisant un filtre à une énergie de 23 eV. Les zones de contraste clair sont ainsi identifiées comme étant de la silice. Ces deux images nous permettent de confirmer

l'absence de nanoparticules de silicium dans notre échantillon mais la présence d'un réseau de silice totalement connecté. Les zones voisines, qui apparaissent en sombre sont attribuées au silicate d'erbium, au regard de nos investigations précédentes effectuées en SAT.

2.2.2 Étude de l'échantillon B2

Les résultats obtenus en sonde atomique lors de l'analyse de l'échantillon B2 sont présentés sur la figure 3.21. La reconstruction 3D des atomes d'Er dans le volume analysé (figure 3.21.a) nous permet de voir que leur distribution n'est pas homogène. En effet, comme nous pouvons le constater sur une coupe transversale réalisée dans ce volume (figure 3.21.b), nous observons une séparation de phase similaire à celle vue précédemment avec l'échantillon A2. La phase riche en Er forme un réseau interconnecté de 2 à 4 nm d'épaisseur à travers une phase riche en Si. Le profil de concentration réalisé à travers ces deux zones est présenté sur la figure 3.21.c. Nous retrouvons, comme dans le cas de l'échantillon de la série A, la présence d'une phase de silice pure et d'une phase que nous attribuons au composé $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ des silicates d'Erbium. Lorsque nous étudions la composition des phases de silice (figure 3.21), nous remarquons qu'il reste encore de l'erbium dans les zones riches en silicium, c'est-à-dire celles où nous avons identifié la formation de SiO_2 . Cela signifie que la séparation des phases entre le silicate et la silice n'est pas complète contrairement à l'échantillon A2. Ceci peut être la conséquence directe de l'introduction plus importante de dopant erbium lors de l'élaboration. Nous pouvons ainsi supposer qu'un temps de recuit plus important pourrait avoir pour effet la modification de cette structuration ainsi que l'augmentation des dimensions de la phase silicate et la formation d'un sous-réseau pur en SiO_2 .

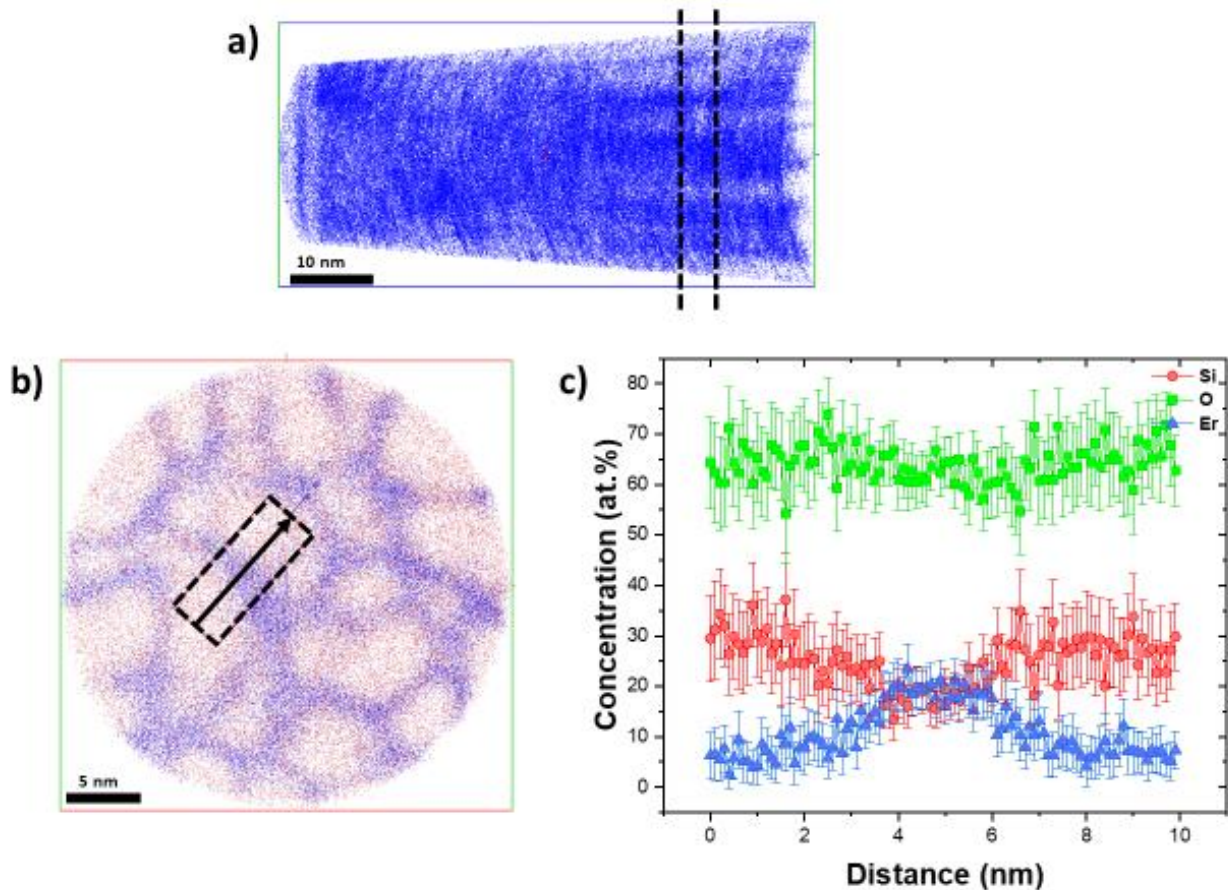


Figure 3.21 : Cartographies atomiques 3D des atomes d'Er du volume total ($32 \times 32 \times 66 \text{ nm}^3$) analysé en SAT (a) et d'une coupe transversale ($31 \times 31 \times 3 \text{ nm}^3$) (b) des atomes d'Er (bleu) et de Si (rouge) de l'échantillon B2 recuit par CTA. Profil de concentration linéaire effectué dans la coupe transversale (c).

La figure 3.22 présente une cartographie des atomes d'Er et une carte d'isoconcentration réalisées le long de la profondeur d'analyse. Nous observons encore une fois la présence d'une organisation colonnaire le long de la direction de croissance après un recuit CTA. En effet, les atomes d'Er, contenus dans la phase $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, s'agglomèrent en colonnes séparées par des zones de silice. Cependant, nous n'observons ces colonnes qu'en profondeur des volumes analysés, c'est-à-dire près du substrat (figure 3.21). Outre le modèle de Movchan et Demshishin [188] que nous avons vu précédemment, cette croissance colonnaire localisée peut être le résultat d'une influence du substrat. Cela peut également être la conséquence de la relaxation de ces contraintes suivant l'épaisseur avec la formation de sous-réseaux de densités différentes.

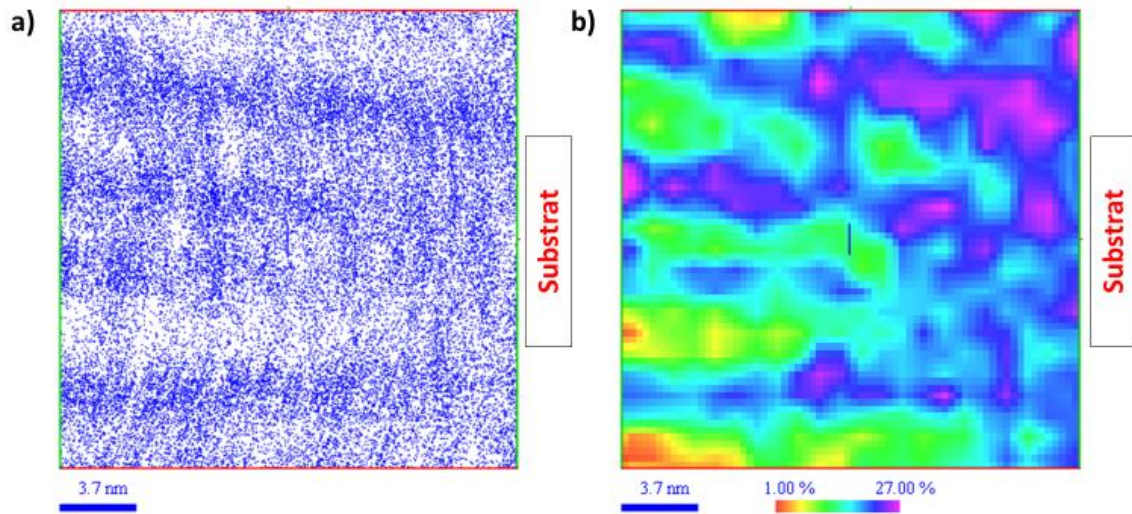


Figure 3.22 : Cartographie 3D (a) et carte d'isoconcentration (b) des atomes d'erbium sur une coupe longitudinale de l'échantillon B2 ($23 \times 23 \times 10 \text{ nm}^3$).

2.2.3 Comparaison des échantillons recuits par CTA

La comparaison entre les deux échantillons recuits par CTA nous permet de comprendre l'évolution de la nanostructure et son arrangement atomique en fonction de son état de départ. Ainsi, nous avons pu voir que les deux échantillons sont non seulement inhomogènes mais présentent également une ségrégation de phase qui semble être corrélée à l'hyperdopage à l'Er. En effet, des études précédentes, menées notamment par Talbot et al. et Beainy et al. [89,90,97] dans le cadre du dopage à l'Er de silice enrichie en silicium, ont mis en évidence la formation de nanoparticules de silicates d'Er et de nanoparticules de Si après des recuits. Dans notre cas, nous avons une forte concentration d'ions Er et nous n'avons pas d'excès de Si permettant la formation de nanocristaux de Si. La diffusion des espèces lors du recuit conduit alors dans les deux cas étudiés ici à une structure en nid d'abeille d'une phase de silicate d'erbium, que nous attribuons à la phase $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, dans une matrice de silice. Nous remarquons également que bien que le recuit ait permis la formation du silicate $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ce dernier n'est pas cristallisé, ce qui pourrait expliquer la faible émission optique de ces deux échantillons. Ce point sera discuté à la fin de ce chapitre.

2.3 Influence du recuit rapide (RTA) sur la structure des échantillons

2.3.1 Effet du recuit RTA sur l'échantillon A3

La reconstruction 3D obtenue par l'analyse en SAT de l'échantillon recuit par RTA (30s à 1200°C) de la série A est présentée sur la figure 3.23. Il apparaît clairement que le recuit RTA a engendré une séparation de phase en deux phases interconnectées dont l'une est riche en erbium et l'autre pauvre en erbium. Il est à noter que cette structuration s'est développée dans des dimensions plus grandes que dans le cas du recuit CTA. La figure 3.23.b représente une coupe transversale extraite du volume analysé en sonde de l'échantillon A3. Les cartographies des atomes de Si et d'Er confirment la formation de deux sous réseaux dans notre échantillon suite à la séparation des phases lors du recuit rapide. Parallèlement, comme nous avons pu le voir dans le cas de l'échantillon A2, les cartographie des atomes d' ^{16}O et O_2^+ montrent respectivement une distribution identique à celle des atomes de Si et Er. Cette observation confirme donc une évaporation conjointe entre les atomes de Si et d' ^{16}O de la phase pauvre en erbium d'une part et d'autre part entre la phase riche en erbium et contenant donc les atomes d'Er et d' O_2^+ .

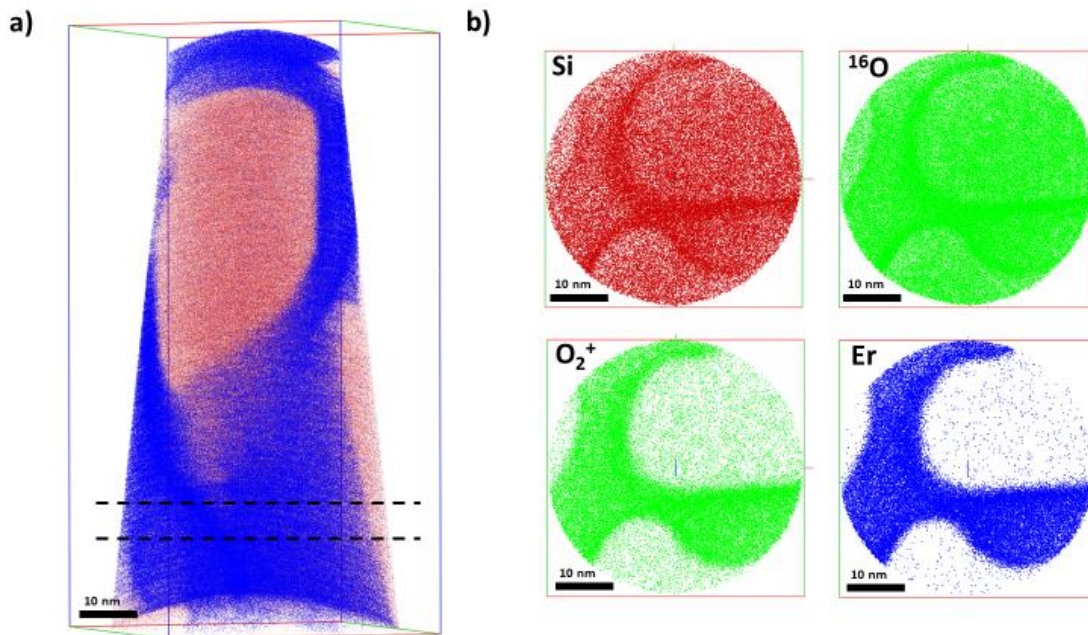


Figure 3.23 : Cartographies atomiques 3D des atomes d'Er (bleu) et de Si (rouge) du volume total analysé en SAT ($51 \times 51 \times 108 \text{ nm}^3$) (a) et d'une coupe transversale ($47 \times 47 \times 4 \text{ nm}^3$) (b) des atomes de Si, ^{16}O , O_2^+ et Er de l'échantillon A3 recuit par RTA.

Afin de déterminer la chimie des phases présentes dans cet échantillon, nous avons effectué un profil de composition, présenté sur la figure 3.24, à travers les deux zones identifiées. Ce profil de concentration nous permet de confirmer la présence alternativement de phases riches et pauvres en erbium. Par ailleurs, l'étude des compositions nous permet d'attribuer les zones pauvres en Er comme étant de la silice SiO_2 pure et ne contenant pas d'Er, et les zones riches en Er comme étant le silicate de composition $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Nous notons également que l'épaisseur du sous-réseau de silicate d'Er atteint une largeur de 15 à 20 nm.

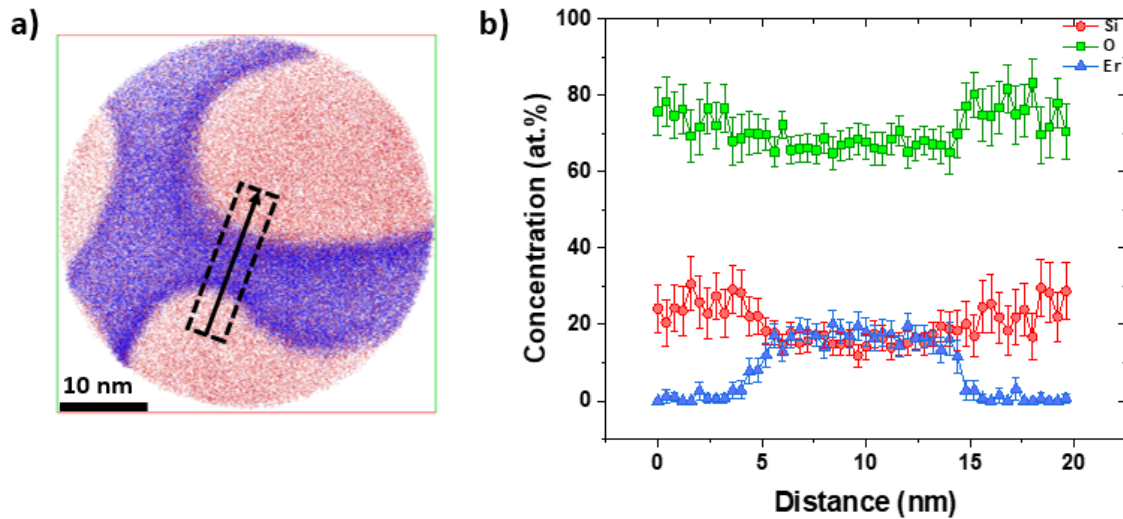


Figure 3.24 : Cartographie atomique 3D des atomes d'Er (bleu) et de Si (rouge) d'une coupe transversale ($49 \times 49 \times 10 \text{ nm}^3$) de l'échantillon A3 recuit par RTA (a) et profil de concentration linéaire effectué dans la coupe transversale (b).

Afin de mieux comprendre le changement de la nanostructure induit par le recuit RTA, nous avons réalisé différentes études complémentaires par microscopie électronique en transmission. La figure 3.25 présente les images obtenues par MET en coupe transversale à deux grossissements différents (figures.a et b) ainsi que le cliché de diffraction (figure 3.25.c) de l'échantillon A3. Nous pouvons voir, sur la figure 3.25.a, la présence d'une interface riche en Si entre le substrat de silicium et le film. Cette interface, que l'on peut attribuer à la silice, n'étant pas présente à l'origine dans l'échantillon avant traitement thermique, s'est probablement formée suite au recuit. La présence des contrastes de zones claires et sombres sur ces images confirme la séparation de phase entre une phase riche en Er qui apparaît en sombre et une phase pauvre en Er qui apparaît en clair. Les différentes nuances sont quant à elles dues au caractère interconnecté de ces dernières dans l'épaisseur de la lame. Lorsque nous observons la structure avec un grossissement plus important, présenté sur la figure 3.25.b, nous remarquons que la phase claire, c'est-à-dire celle pauvre en Er est amorphe. La cristallisation, au moins partielle, de l'échantillon est confirmée par le cliché de diffraction réalisé et présenté sur la figure 3.25.c.

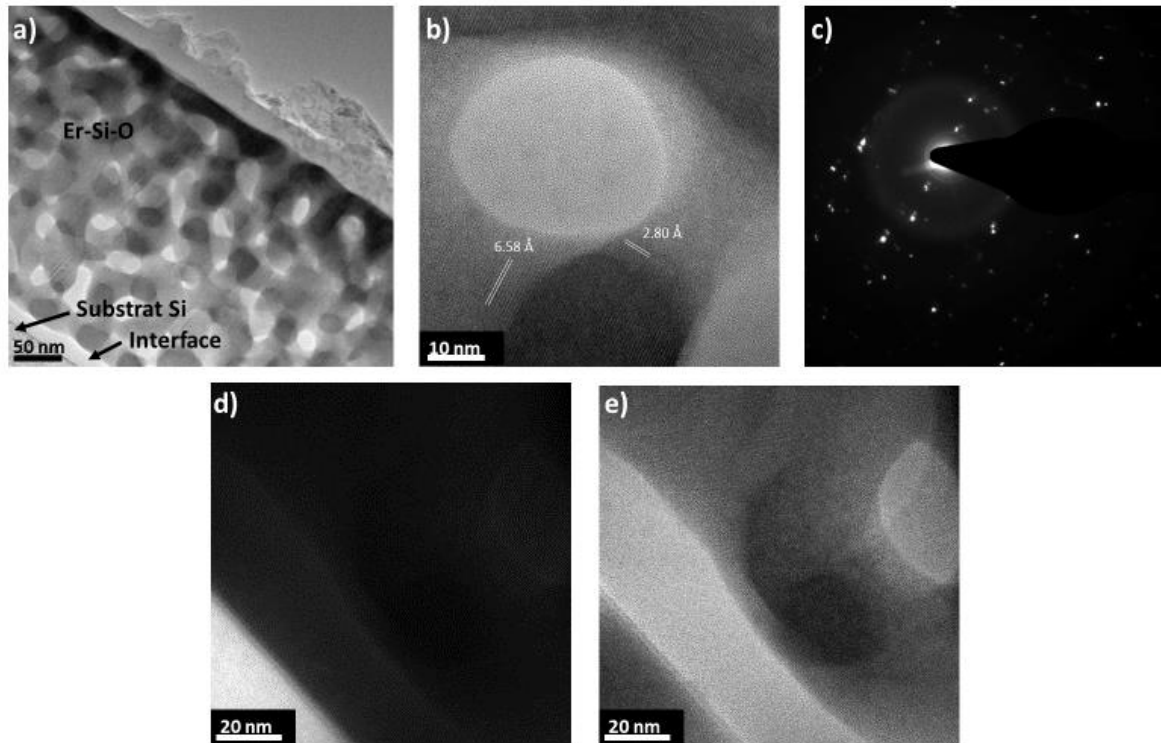


Figure 3.25 : Images en champ clair (a) et haute résolution (b) à deux grossissements différents et diagramme de diffraction (c) des coupes transversales de la couche mince dopée à l'erbium A3. Images en mode EFTEM du silicium (d) et de la silice (e).

La description des polymorphes du composé disilicate de terre rare faite par Felsche [144,145] nous permet d'indexer ce cliché de diffraction, et donc d'attribuer cette cristallographie au polymorphe triclinique B- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. En effet, les paramètres de réseaux ($a = 6,583 \text{ \AA}$, $b = 6,609 \text{ \AA}$, $c = 12,000 \text{ \AA}$, $\alpha = 94,50^\circ$, $\beta = 90,57^\circ$ et $\gamma = 91,79^\circ$) sont en accord avec ce polymorphe. Des représentations de cette structure sont présentées sur la figure 3.26.

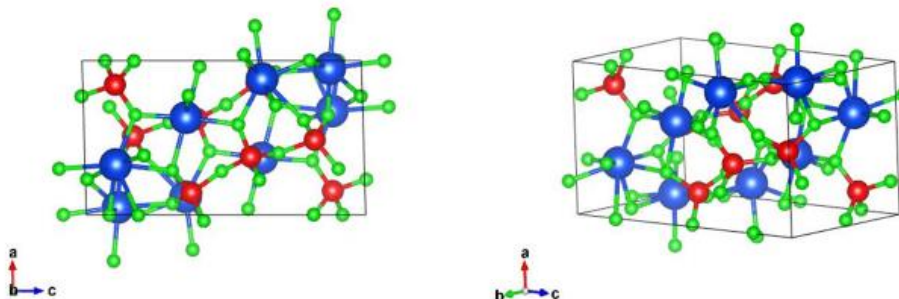


Figure 3.26 : Structure cristalline triclinique du polymorphe silicate d'erbium B- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ avec respectivement en bleu, rouge et vert les atomes d'erbium, de silicium et d'oxygène.

Nous avons représenté sur la figure 3.25.b les plans (100) et (002) de la phase B- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Nos résultats concordent avec ceux de Kepinski et al. qui ont déjà montré par DRX et MET la formation de la phase B- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dans des systèmes $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ recuits à des températures supérieures à 1000°C [190]. Gao et al. ont également constaté que la phase triclinique est la plus stable pour des températures de recuit supérieures à 1100°C [147,148,187]. Des traces de phases Er_2SiO_5 n'ont jamais été observées, même si cette phase est souvent présente lors de la croissance sur de la silice ou du silicium [142].

Afin de se rendre compte du caractère cristallin de cette phase, nous avons effectué des analyses complémentaires de diffraction électronique. Nous avons réalisé des clichés de diffraction par FFT à partir de la micrographie MET présentée sur la figure 3.27. La figure 3.27.c correspond à l'analyse de Fourier réalisée sur le substrat de Si. La figure 3.27.b présente la FFT réalisée dans la phase de silicate. Nous avons pu indexer ce cliché à partir de la phase triclinique identifiée précédemment.

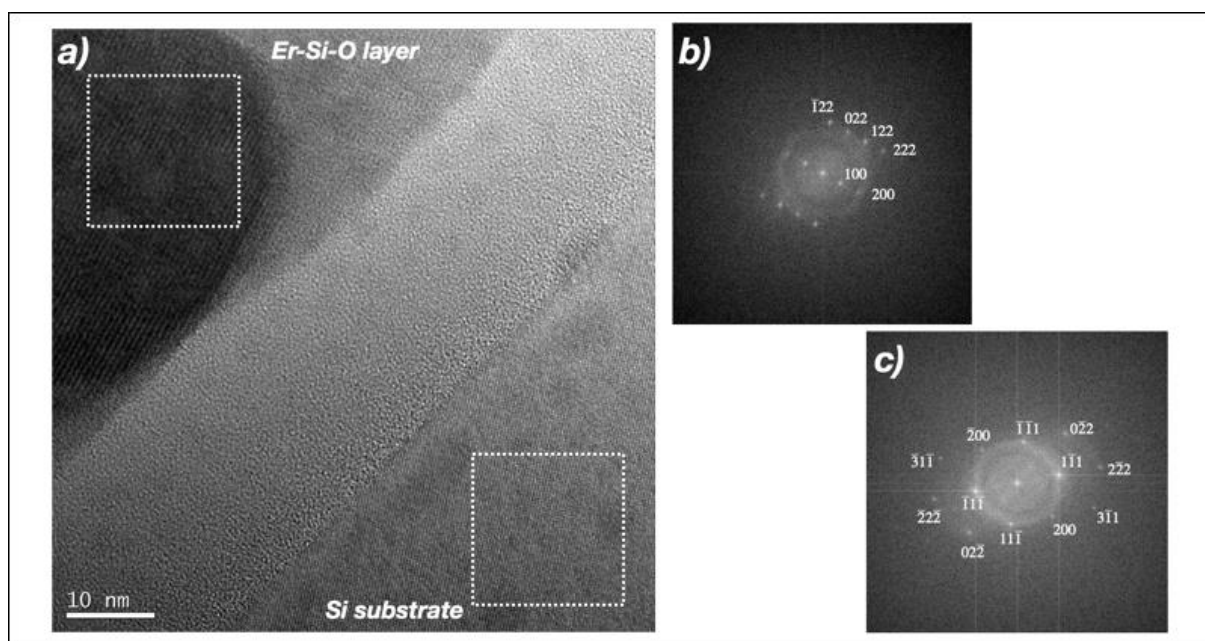


Figure 3.27 : Image MET de l'échantillon A3 (a) et clichés FFT correspondants dans une zone correspondant au silicate d'Er (b) et au substrat de Si (c).

Nous avons également réalisé des analyses complémentaires par MET. Ces analyses ont été réalisées par Dr. Celia Castro du laboratoire GPM (Rouen). La figure 3.28 présente un cliché de diffraction réalisé sur un échantillon A3. Il a été impossible d'indexer ce cliché à partir de la phase triclinique identifiée précédemment. Comme l'illustre la figure 3.25.a, la structure de l'échantillon est très hétérogène et il est possible que différentes phases cristallines coexistent. Les mesures des différentes distances interréticulaires ainsi que les angles entre plans nous ont permis d'indexer cette figure de diffraction avec une phase hexagonale dont les paramètres sont : $a = 9,535 \text{ \AA}$, $b = 9,535 \text{ \AA}$, $c = 6,334 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 90,00^\circ$ et $\gamma = 120,00^\circ$. Cette phase n'a pas été proposée dans la littérature comme étant une phase connue des silicates d'Er [144]. Cependant, dans le cas d'autres ions de terre rare, une phase semblable pourrait expliquer nos observations. En effet, Fleet et al. ont montré la formation d'une phase de silicate de holmium de nature hydroxyapatite de composition $\text{Ho}_{0.67}(\text{SiO}_4)_6(\text{OH})_2$ qui présente une structure hexagonale similaire à celle que nous observons [191]. L'holmium est situé juste à gauche de l'erbium dans la classification périodique des éléments et ils ont des rayons atomiques très proches, ce qui permet d'admettre que les composés silicatés à base d'Er ou d'Ho peuvent présenter de nombreuses similitudes. Une structure hexagonale a également été mise en évidence dans des composés à base de Cérium avec la stœchiométrie $\text{Ce}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [192]. D'autres études sur des composés similaires ont notamment mis en évidence que les composés $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ pouvaient être soit sous forme triclinique soit sous forme hexagonale selon les paramètres d'élaboration utilisés [193]. De manière analogue, le $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ peut également présenter une organisation triclinique, hexagonale ou tétragonale [194].

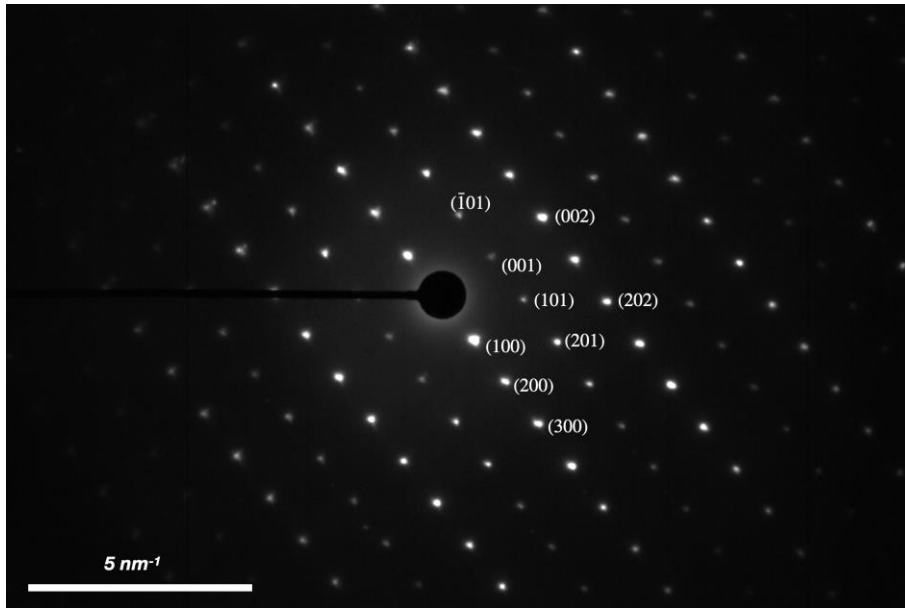


Figure 3.28 : Image MET de diffraction des électrons à sélection d'aire (SAED) de l'échantillon A3 (GPM, Rouen).

En nous basant sur cette littérature et notre indexation de la figure 3.28, nous proposons la composition $\text{Er}_{9,333}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. La structure ainsi obtenue est présentée sur la figure 3.29. Elle se compose de tétraèdres formés par les atomes d'oxygènes et centrés par des atomes de silicium. Autour, on retrouve les atomes d'erbium.

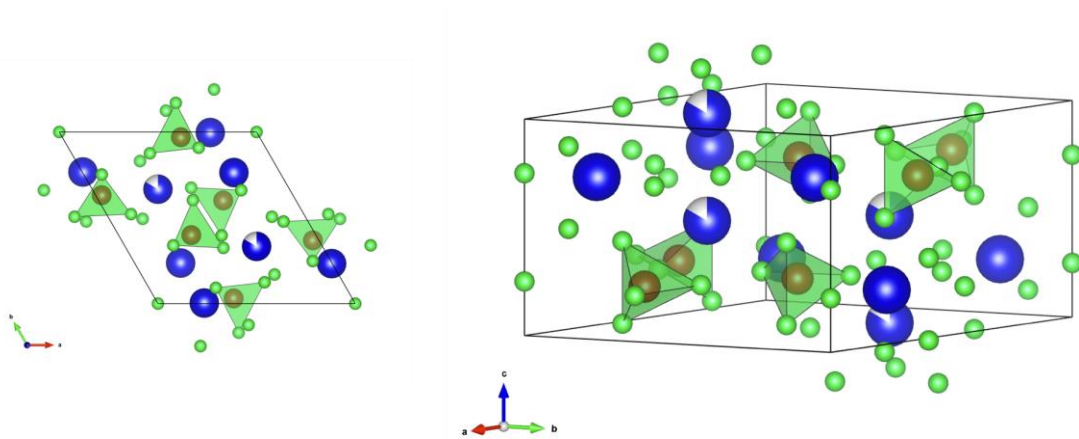


Figure 3.29 : Structure cristalline hexagonale du silicate d'erbium $\text{Er}_{9,333}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ avec respectivement en bleu, rouge et vert les atomes d'erbium, de silicium et d'oxygène.

Les figure 3.30.a et figure 3.30.b présentent les micrographies obtenues sur l'échantillon A3 (champ clair et champ sombre) et la figure 3.30.c montre la FFT réalisée sur cette image.

L'indexation de la FFT peut être réalisée à partir de la phase hexagonale discutée précédemment. La superposition de la structure hexagonale (figure 3.29) correspond parfaitement à l'arrangement atomique mis en évidence par MET.

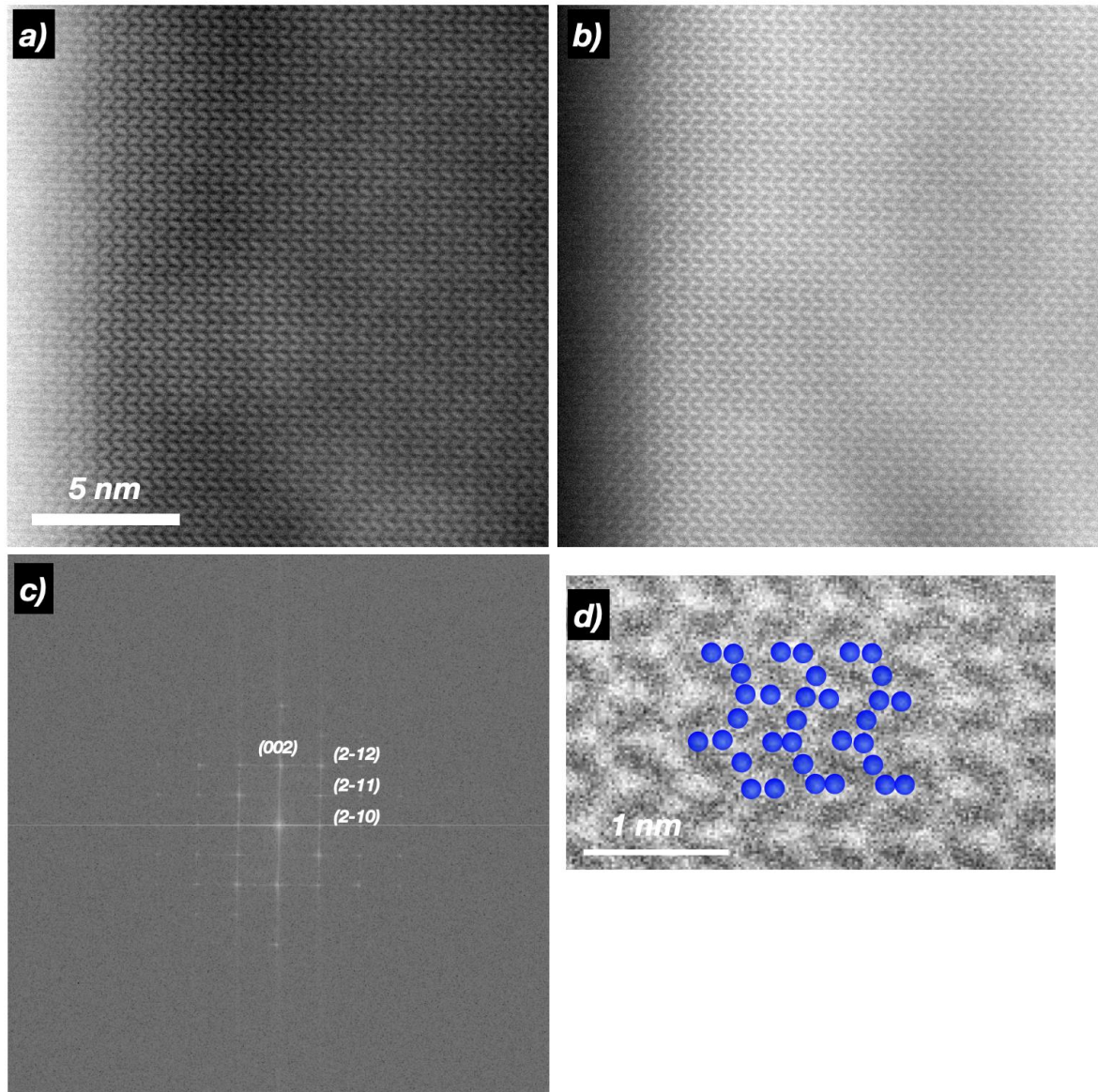


Figure 3.30 : Images MET en haute résolution en champ clair (a) et en champ sombre (b) de l'échantillon A3 (GPM, Rouen). FFT associée à l'image en champ sombre (c) et superposition des atomes d'Er de la structure hexagonale sur un grossissement de l'image en champ sombre (d).

2.3.2 Effet du recuit RTA sur l'échantillon B3

La figure 3.31 présente les résultats obtenus suite aux analyses en sonde atomique de l'échantillon B3. La reconstruction 3D du volume analysé, présenté sur la figure 3.31.a, nous montre que nous avons également une séparation de phase pour cet échantillon provoquant la formation de deux phases dont l'une est riche en Er et l'autre pauvre en Er. La phase riche en Er forme un réseau interconnecté avec la phase pauvre en Er. L'étude des dimensions à travers le volume total analysé (figure 3.30.a) et une coupe transversale du volume (figure 3.31.b) nous montrent que la phase riche en Er peut aller de 10 à plus de 20 nm d'épaisseur. Un profil de concentration effectué entre les deux phases est présenté sur la figure 3.31.c. Il nous permet d'attribuer ces phases d'une part à la silice SiO_2 et d'autre part au silicate de composition $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

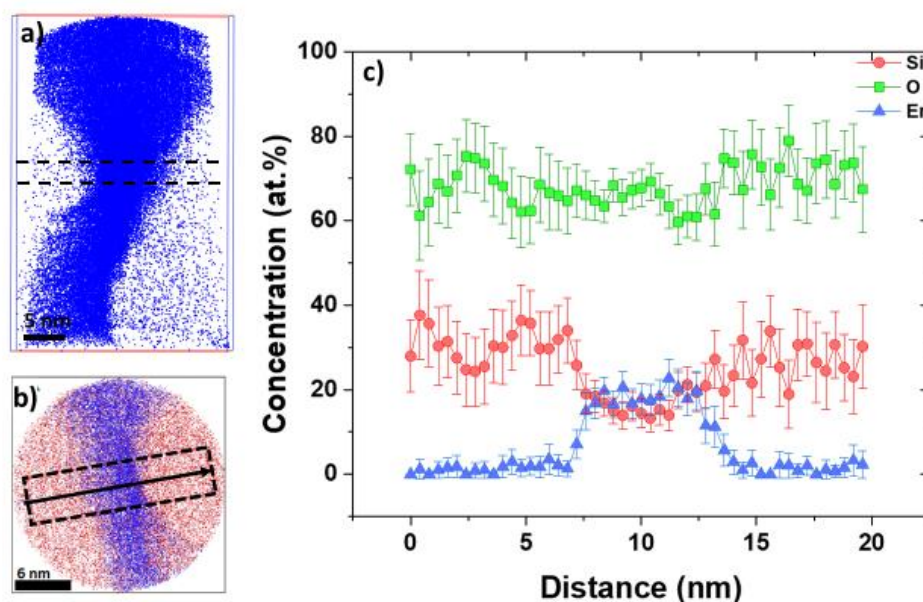


Figure 3.31 : Cartographies atomiques 3D des atomes d'Er du volume total analysé en SAT ($26 \times 26 \times 40 \text{ nm}^3$) (a) et d'une coupe transversale ($26 \times 26 \times 10 \text{ nm}^3$) (b) des atomes d'Er (bleu) et de Si (rouge) de l'échantillon B3 recuit par RTA. Profil de concentration linéaire effectué dans la coupe transversale (c).

Comme dans le cas de l'échantillon de la série A, nous avons réalisé des analyses par MET afin d'étudier la structure de l'échantillon à une échelle plus large que celle de la SAT et la cristallisation de l'échantillon. La figure 3.32 montre les résultats obtenus lors de l'utilisation de l'imagerie en champ clair en coupe transversale. Nous pouvons voir que l'échantillon est

inhomogène et que le recuit a permis la formation de différentes phases dont l'une, en contraste très brillant sur notre figure, forme des particules sphériques. D'après nos différentes études, nous pouvons attribuer la phase la plus claire comme celle étant pauvre en Er, c'est-à-dire la silice qui est amorphe dans notre cas. La phase silicate est attribuée au contraste sombre. De plus nous observons une forte dispersion en taille des différents objets présents dans l'échantillon.

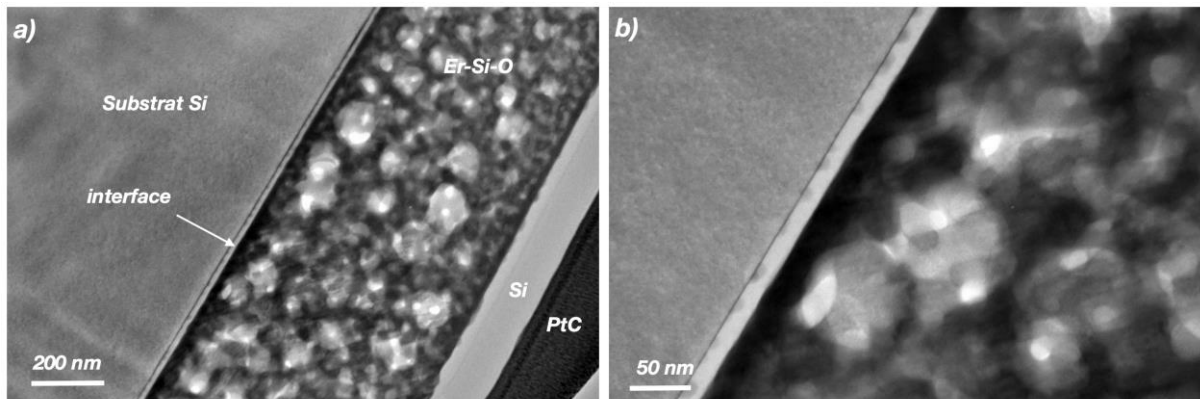


Figure 3. 32 : Images MET en champ clair à différents grossissements de l'échantillon B3.

La figure 3.33 présente une micrographie de l'échantillon B3 et la FFT associée. Nous distinguons clairement la cristallisation de la phase de silicate d'Er. L'indexation de la transformée de Fourier de l'image correspond à la phase hexagonale précédemment mise en évidence pour l'échantillon A3.

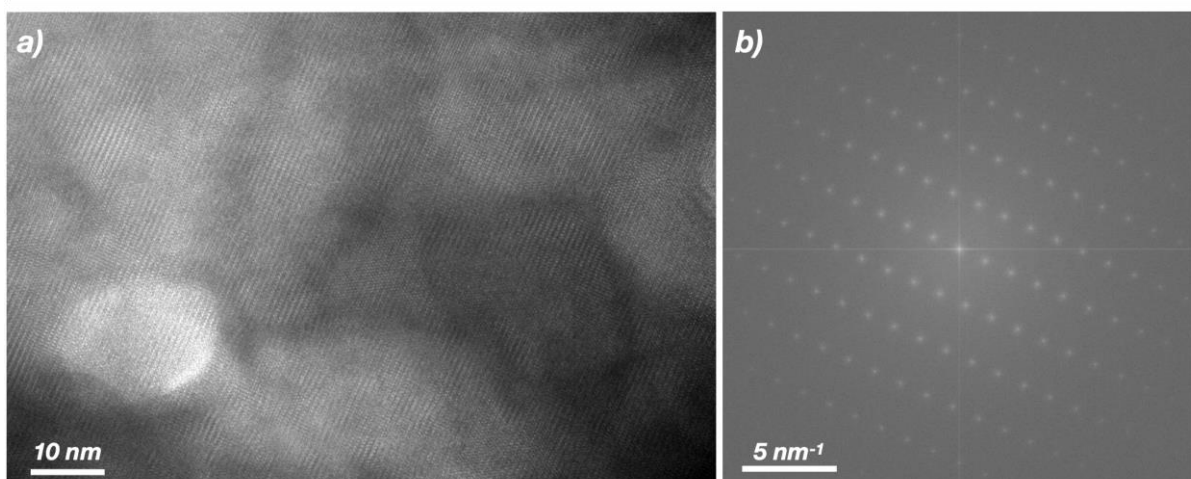


Figure 3.33 : Image MET en champ clair et FFT associée de l'échantillon B3.

La figure 3.34 présente les micrographies en STEM haute résolution en champ sombre (figure 3.34.a) et champ clair (3.34.b) de la phase cristalline observée précédemment sur la 3.33.a. La FFT associée est montrée sur la 3.34.c.

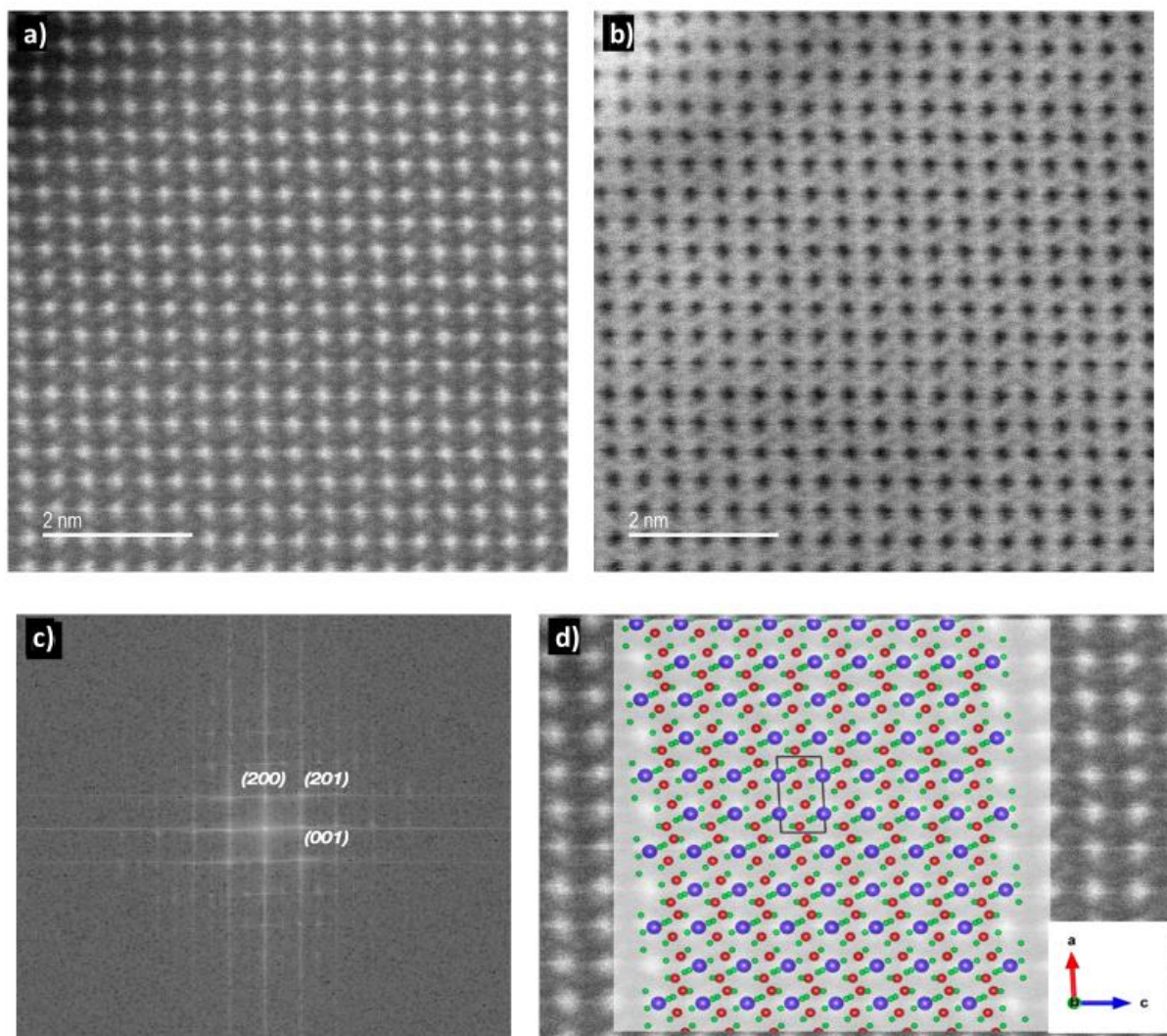


Figure 3.34 : Images STEM en haute résolution en champ sombre (a) et en champ clair (b) de l'échantillon B3 (GPM, Rouen). FFT associée à l'image en champ sombre (c) et superposition de la structure monoclinique C2/m sur un grandissement de l'image en champ sombre (d).

Cette figure de diffraction peut être indexée par la phase monoclinique (C2/m) du silicate $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Les mesures des distances interréticulaires ainsi que les angles entre les plans nous ont permis de déterminer les paramètres de réseau suivant : $a = 7,700 \text{ \AA}$, $b = 9,135 \text{ \AA}$, $c = 4,000 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 93,00^\circ$ et $\gamma = 90,00^\circ$. La superposition de la structure monoclinique

C2/m sur la micrographie en haute résolution en champ clair présentée sur la 4.d montre bien la correspondance.

Des analyses complémentaires ont été réalisées en MET 3DED (Diffraction électronique tridimensionnelle) par Dr Philippe Boullay au laboratoire CRISMAT à Caen. Ces analyses ont permis de confirmer la présence du silicate d'erbium $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mais avec des paramètres de maille différents de ce que nous avons observé. Les paramètres sont les suivants : $a = 7,329 \text{ \AA}$, $b = 7,922 \text{ \AA}$, $c = 5,615 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 110,76^\circ$ et $\gamma = 90,00^\circ$. Cette configuration, jamais observée auparavant et non reportée par Felsche [144,145,195] ou encore Yu dans le cas des silicates d'erbium, est schématisée sur la figure 3.35. Cette structure se caractérise par la présence de ditétraèdres formés par les atomes d'oxygène dont les centres présentent un atome de silicium. Cette structure est également composée de polyèdres formés par les atomes d'oxygène dont les centres sont quant à eux composés d'un atome d'erbium. À partir des paramètres proposés, nous avons pu reconstruire cette structure et faire le rapprochement avec une cristallographie de type monoclinique $P2_1/m$.

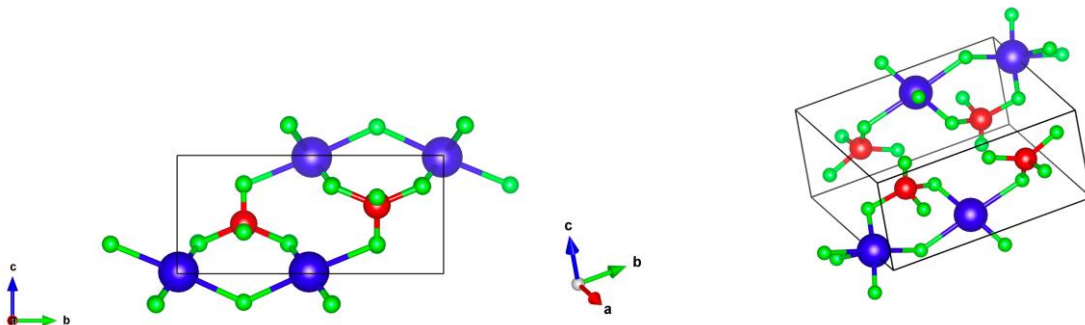


Figure 3.35 : Structure cristalline du silicate d'erbium $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ avec respectivement en bleu, rouge et vert les atomes d'erbium, de silicium et d'oxygène.

2.3.3 Comparaison entre les deux échantillons recuits par RTA

Les résultats obtenus en sonde lors de l'analyse des échantillons A3 et B3 nous montrent que dans les deux cas nous avons une ségrégation menant à des structures interconnectées de silice et de phases de silicates d'erbium. De plus, l'étude des concentrations dans les phases nous montrent que nous pouvons attribuer ces phases à la silice SiO_2 et au silicate d'Er de

composition $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Cependant, la cristallographie de ces phases, étudiée à partir d'études en MET, présente des paramètres de mailles différents et/ou une structure cristallographique différente.

La comparaison des résultats obtenus en SAT nous permet donc de dire que les deux échantillons sont semblables car ils présentent tous deux la même nature chimique des phases, la même nanostructuration sous forme de réseau interconnecté et les mêmes dimensions des phases mais les résultats en MET nous permettent de différencier la nature cristallographique des phases silicates de ces deux échantillons. Cependant, les analyses en MET nous ont permis d'identifier des cristallographies différentes suite au recuit rapide. Nous avons observé des structures de type triclinique et hexagonale dans le cas de l'échantillon A3 et de type monoclinique ($P2_1/m$ et $C2/m$) et hexagonale dans l'échantillon B3. D'après les travaux de Felsche, la stabilité des structures de type $X_2Y_2O_7$ dépend également du rayon ionique de X et de Y [144]. Dans notre cas, c'est-à-dire avec $X=\text{Er}^{3+}$ et $Y=\text{Si}^{4+}$, nous nous situons à l'interface entre deux cristallographies différentes, à savoir $C2/m$ et $P2_1/a$. Nous avons également vu dans le premier chapitre que différentes structures cristallographiques sont possibles en fonction de la température de recuit, à savoir le type B-, C- ou D- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [145]. Ces trois structures correspondent respectivement au triclinique $P\bar{1}$ et aux monocliniques $C2/m$ et $P2_1/c$. Nos échantillons étant recuits à 1200°C , ils devraient se situer dans la zone de structure de type C. Cependant, la frontière entre chaque type étant très mince et n'ayant pas fait l'objet d'études approfondies, nous pouvons observer les autres types de structures. Ainsi, tout cela confirme et explique la raison pour laquelle nous observons plusieurs cristallographies présentées en simultané dans les phases de silicate d'erbium. Ainsi, cette différence semble avoir pour conséquence la différence de signatures optiques obtenues dans ces deux échantillons lors des mesures faites en CL et en PL.

2.4 Comparaison entre les différents traitements thermiques

L'étude structurale et chimique des deux séries d'échantillons hautement dopés à l'erbium nous permet de voir que nous avons des évolutions similaires dans les deux cas. En effet, nous avons vu dans un premier temps que les échantillons non recuits présentent une certaine inhomogénéité que l'on attribue au procédé d'élaboration dont la température de la cellule favorise la migration et le regroupement des atomes mais également à la quantité de dopant

introduite qui dans notre cas est de 9,7 at.% dans la série A et de 16,3 at.% dans la série B. Par la suite, les recuits classiques et rapides ont tous deux permis la formation et la séparation de deux phases riches et pauvres en Er. Cette séparation a entraîné la formation d'un réseau de silicate d'erbium $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Cependant, des différences apparaissent en fonction des traitements thermiques. En effet, dans le cas des traitements thermiques rapides, nous avons observé la formation d'une interface entre le substrat et notre zone d'intérêt mais pas dans le cas des échantillons recuits par la méthode classique. Notons également qu'il semble que contrairement aux échantillons recuits par RTA, le traitement thermique classique n'a pas permis la cristallisation du silicate d'erbium. Cette phase est donc restée totalement amorphe.

3. Lien avec les propriétés optiques

Les différentes évolutions structurales observées en SAT et en MET semblent être à l'origine des différents résultats obtenus lors de la caractérisation optique de nos échantillons. En effet, les études sur les propriétés optiques des terres rares et particulièrement lors du dopage à l'Er ont montré que ces dernières sont corrélées à la concentration en dopant, à la structure mais également à l'environnement cristallin des ions Er^{3+} . De plus, tous ces paramètres sont directement liés au procédé de fabrication et aux différents paramètres tels que la quantité de dopant introduite, la matrice utilisée ou encore le type de traitement thermique. En effet, lorsque la quantité d'erbium introduite dans une matrice de silice dépasse sa limite de solubilité, il se forme au cours du recuit des particules d'oxydes ou de silicates d'erbium parfois couplées à des particules de silicium [78,89,133].

L'étude de l'évolution chimique, structurale et cristallographique observée à partir de l'analyse des résultats obtenus en SAT et en MET nous permet de faire la corrélation avec les émissions optiques obtenues en photo- et cathodo-luminescence. Ainsi, les échantillons non recuits présentent une signature spectrale typique des échantillons amorphes, c'est-à-dire une émission large et de faible intensité.

Les deux types de recuits ont permis la diffusion des atomes et la formation de la phase stable $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sous forme de réseau totalement interconnecté à travers la phase SiO_2 . De plus, le traitement de recuit classique a conduit à la formation d'une structure fine en forme de nid d'abeille. Le recuit rapide a quant à lui laissé place à une structure beaucoup plus large dont les dimensions sont jusqu'à 10 fois plus importantes. Nous pensons que c'est la combinaison

entre une température de recuit plus importante et une phase plus large qui a permis à cette dernière de cristalliser. Cependant, alors que les phases silicate d'Er des échantillons recuits par CTA sont amorphes et que celles des échantillons recuits par RTA sont cristallisées, nous remarquons qu'ils ont tous des spectres de luminescence similaires correspondant aux transitions électroniques de l'ion Er^{3+} . Cette observation peut s'expliquer par le fait que les ions Er^{3+} sont optiquement actifs dans la phase $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, qu'elle soit amorphe ou cristallisée. En revanche, les spectres de cathodoluminescence des échantillons recuits par RTA présentent de nombreux pics multiples plus fins. Ces pics sont significatifs d'un éclatement des niveaux d'énergies des ions Er^{3+} que nous pouvons attribuer à la cristallisation du silicate d'erbium. Enfin, nous constatons que l'échantillon présentant notamment la phase triclinique B- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, c'est-à-dire l'échantillon dopé à 9,7 at.% présente une luminescence plus efficace dans les domaines de l'UV-Visible et de l'IR que l'autre échantillon, dopé à 16,3 at.%, dont la phase a cristallisé notamment dans une structure de type monoclinique C- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Nous remarquons également que suivant l'endroit sondé pour les mesures de CL nous obtenons un spectre différent, confirmant ainsi la coexistence de plusieurs arrangements atomiques.

4. Conclusion

L'étude des propriétés optiques, de la nanostructure et de la chimie de couches minces dopées à l'erbium nous a permis de corréler ces dernières entre elles mais également de comprendre l'effet du fort taux de dopage dans les matrices de silice. Ainsi, l'étude des propriétés optiques nous a permis de comprendre l'influence à la fois du taux de dopage mais également du traitement thermique sur les émissions de luminescence dans les domaines de l'UV-Visible et de l'infrarouge. Ainsi, nous avons pu voir que les échantillons recuits, qu'ils aient une phase silicate amorphe ou non, présentent une luminescence plus efficace. Nous avons également constaté que les échantillons recuits par RTA ont une signature spectrale différente que l'on peut attribuer à des arrangements cristallographiques distincts. Ensuite, l'étude des propriétés chimiques et structurales en sonde atomique tomographique et en microscopie électronique en transmission nous ont permis de montrer que le recuit provoque la formation de deux phases interconnectées dont l'une est SiO_2 et l'autre est la phase stable $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Dans le cas du recuit RTA, la phase silicate d'erbium a cristallisé dans plusieurs configurations différentes, permettant non seulement de confirmer la signature optique de ces

dernières, à savoir notamment B- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et C- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mais également d'appuyer l'hypothèse que la phase triclinique semble être la meilleure candidate dans le cadre du développement de technologies photonique opérant dans les domaines de l'IR ou l'UV-Visible [135,186].

Chapitre 4 : Caractérisation du dopage au phosphore de nanocristaux de silicium dans des multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$

1. Influence du taux de dopage sur les caractéristiques des nanocristaux de Si.....	176
1.1 Choix des échantillons de l'étude.....	177
1.2 Étude de l'échantillon non dopé.....	179
1.3 Étude des échantillons dopés au phosphore	183
1.3.1 Caractérisation structurale des échantillons C700 et C725	183
1.3.2 Caractérisation structurale des échantillons C750 à C800	186
1.3.3 Localisation des dopants dans la série C	191
1.3.4 Influence du dopage sur les caractéristiques des ncSi.....	194
1.4 Influence du dopage sur les propriétés optiques	199
2. Influence de l'épaisseur de la couche de SiO_x : P	200
2.1 Caractérisation structurale des échantillons de la série D	202
2.1.1 Cas de l'échantillon D780	202
2.1.2 Cas des échantillons D800 et D820.....	206
2.2 Caractérisation optique des échantillons de la série D	211
3. Conclusion.....	212

Nous allons consacrer ce chapitre à l'étude de l'influence du dopage au phosphore sur les propriétés structurales et optiques des nanocristaux de silicium dispersés dans une matrice de silice. Plusieurs recherches ont montré que la réduction de taille du silicium et le dopage par des éléments de type n tels que le phosphore permettent de modifier les propriétés optoélectriques de ce type de matériaux. Ces modifications ont permis de progresser notamment dans des domaines tels que la conversion d'énergie ou la microélectronique. En effet, de nombreuses applications requièrent la présence de dopants, c'est-à-dire d'impuretés activées. Néanmoins, nous avons vu dans le premier chapitre que des interrogations subsistent quant à la position précise des impuretés dans ce type de matériau ou encore la quantité réelle de dopant (impureté activée) qu'il est possible d'introduire dans les nanocristaux.

Ainsi, nous allons nous focaliser sur l'étude de couches minces élaborées par évaporation sous ultravide sous la forme de multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x : \text{P}$. Ces échantillons ont été élaborés à l'Institut Jean Lamour de Nancy. Dans un premier temps nous allons nous intéresser à l'influence du taux de dopage sur la nanostructure d'une série d'échantillons élaborés avec une cellule à décomposition de GaP permettant l'introduction des impuretés de P. L'influence de la température de cette cellule, contrôlant la quantité de P introduit, a été étudiée. Dans un second temps, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur des différentes couches de silice sur la nanostructuration. L'objectif de ces études est de déterminer précisément la localisation des dopants, la quantité de dopant introduite dans les nanocristaux, son influence sur la taille et l'arrangement spatial des nanocristaux. Enfin, les résultats obtenus par sonde atomique seront mis en parallèle avec les résultats de caractérisation optique obtenus à l'IJL afin de comprendre l'influence de chaque paramètre étudié sur l'intensité de luminescence émise par ces matériaux. Notons également que dans ce chapitre, nous allons combiner nos résultats obtenus en SAT avec ceux obtenus en microscopie électronique à l'IJL.

Pour rappel, nous allons étudier dans ce chapitre, les séries C et D des échantillons (cf. chapitre 2) dont les paramètres d'élaborations choisis ont conduit à des épaisseurs de couches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2 : \text{P}$ respectivement de 2,5/5 nm (série C) et 6/10 nm (série D). Les températures de cellules de GaP utilisées lors de l'élaboration pour l'introduction du phosphore s'échelonnent de la température ambiante à 700°C, 725°C, 750°C, 775°C et 800°C pour les échantillons C700 à C800 et de 780°C, 800°C et 820°C pour les échantillons D780, D800 et D820. Nous avons également considéré comme référence un échantillon sans incorporation de P, c'est-à-dire présentant uniquement des nanocristaux silicium dans les multicouches.

1. Influence du taux de dopage sur les caractéristiques des nanocristaux de Si

Dans cette partie, nous avons étudié les échantillons de la série C, élaborés par Dr. Fatme Trad dans le cadre de sa thèse au laboratoire IJL de Nancy [184]. Ces échantillons, dont la structure est schématisée sur la figure 4.1, ont pour caractéristique l'alternance de 20 bicouches de $\text{SiO}_x\text{:P}$ de 2,5 nm et de $\text{SiO}_2\text{:P}$ de 5 nm déposées sur une couche de 35 nm de SiO_2 et un substrat de silicium. Ces échantillons ont par la suite subi un traitement de recuit pendant 5 minutes à 1100°C sous atmosphère inerte de N_2 . Le but ici est d'identifier l'influence des impuretés introduites sur les caractéristiques de la nanostructure de nos échantillons. Ainsi, nous allons étudier la composition, la position des dopants ainsi que la quantité introduite dans les nanocristaux, la taille et la distribution des ncSi en fonction de la température de la cellule de GaP contrôlant le taux d'impureté introduit.

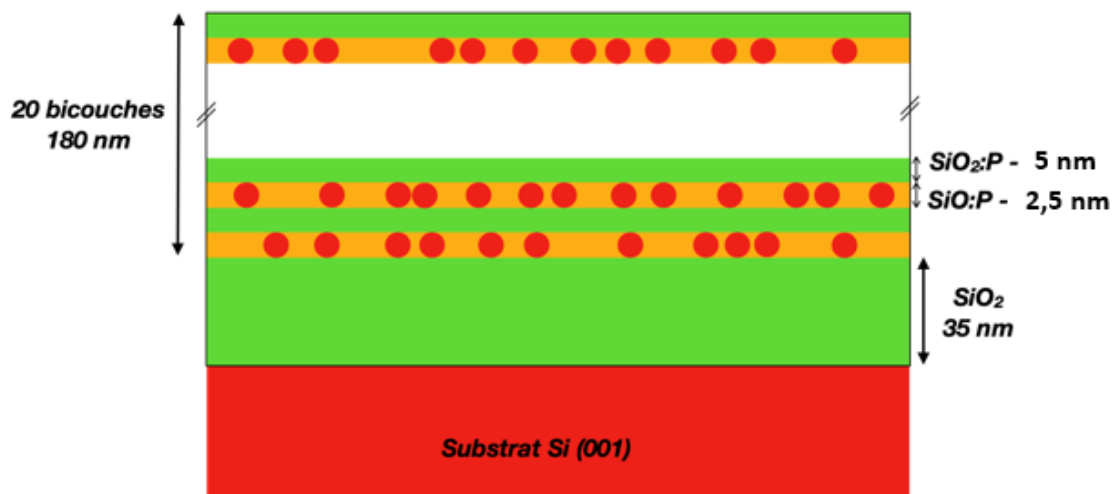


Figure 4.1 : Schéma représentant la structure multicouche des échantillons de la série C.

1.1 Choix des échantillons de l'étude

Au cours de sa thèse, Dr. Fatme Trad a étudié l'influence de la température de recuit et l'épaisseur des couches de silice enrichie en silicium (SiO_x) sur la photoluminescence des échantillons. La figure 4.2 présente les spectres de photoluminescence pour des températures de recuits de 1000°C , 1050°C et 1100°C , d'échantillons non dopés dont les couches de SiO_x ont des épaisseurs de 1,7 nm (figure 4.2.a), 2,5 nm (figure 4.2.b) et 4,2 nm (figure 4.2.c). Concernant l'échantillon ayant une épaisseur de couche de silice enrichie en silicium de 1,7 nm (figure 4.2.a), un signal de PL centré sur 780 nm et que nous pouvons attribuer à la présence de ncSi dans l'échantillon est clairement visible pour un recuit à 1100°C . En deçà de cette température, les échantillons ne présentent pas ou peu de luminescence. Les échantillons dont l'épaisseur de la couche de SiO_x est de 2,5 ou 4,2 nm présentent une émission de luminescence quelle que soit la température de recuit (figures 4.2.b et c). Dans les deux cas, la luminescence est maximale pour un recuit à 1100°C . Cependant, nous observons un décalage de l'émission vers des longueurs d'ondes plus élevées (environ 830 et 870 nm) traduisant une augmentation du diamètre moyen des ncSi, liée à l'épaisseur de la couche de SiO_x . Cette évolution, liée à l'effet de taille, est très bien connue dans ces systèmes. Ainsi, Dr. Fatme Trad a déterminé qu'une température de recuit de 1100°C pendant 5 minutes sous une atmosphère inerte de N_2 et une couche de SiO_x de 2,5 nm présentent les caractéristiques idéales pour obtenir une intensité de photoluminescence maximale.

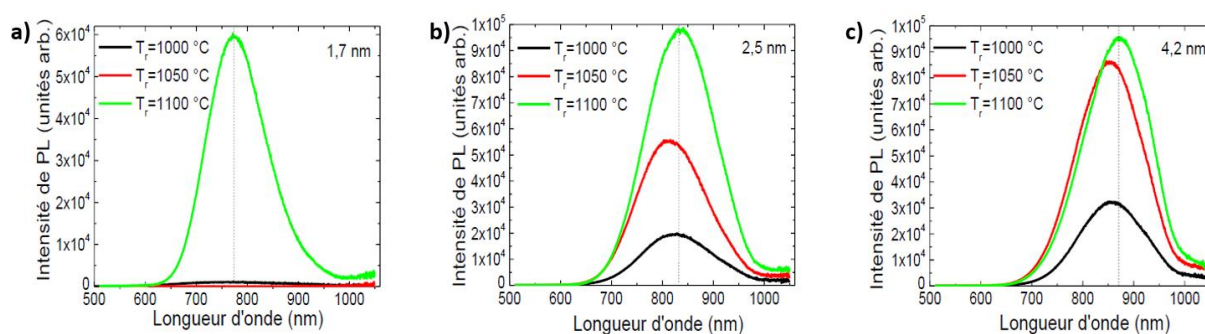


Figure 4.2 : Spectres de photoluminescence mesurés sur des multicouches SiO/SiO_2 non dopés recuits à 1000, 1050 et 1100°C présentant des ncSi de diamètres de 1,7 nm (a), 2,5 nm (b) et 4,2 nm (c). Tiré de [184].

Notre étude porte sur la quantification, la localisation et l'effet du phosphore introduit dans les échantillons sur les propriétés des ncSi. Lors de l'élaboration, le contrôle de la quantité de dopant introduite dans l'échantillon passe par l'ajustement de la température de la cellule d'introduction de GaP. Ainsi, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.3 qui représente la concentration de P en fonction de la température de la cellule de GaP, nos collaborateurs de l'IJL estiment que la quantité de dopant introduite est inférieure à 0,1 at.% lorsque la température de cellule est de 700°C, qu'elle est d'environ 0,6 at.% à 800°C et de 10 at.% à 900°C.

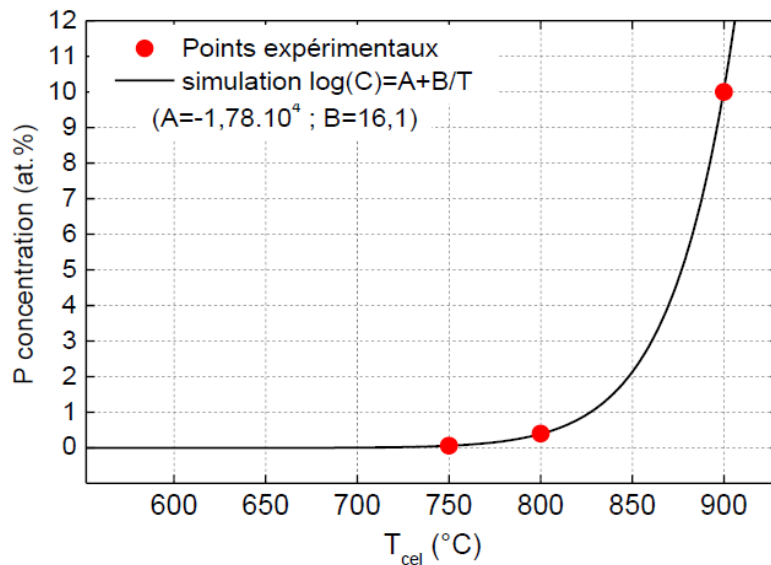


Figure 4.3 : Points expérimentaux de la concentration de P introduite dans les multicouches SiO_x/SiO₂ en fonction de la température de cellule de GaP et ajustement logarithmique. Tiré de [184].

Les échantillons que nous avons sélectionnés pour être étudiés dans cette partie sont répertoriés dans la table 4.1 suivante :

Échantillon	Température de la cellule de GaP (°C)
C0	Non dopé
C700	700
C725	725

C750	750
C775	775
C800	800

Table 4. 1 : Tableau récapitulant les températures de cellules des échantillons de la série C dont les épaisseurs des couches sont 2,5 nm - SiO_x:P / 5 nm - SiO₂:P.

1.2 Étude de l'échantillon non dopé

Nous avons étudié dans un premier temps un échantillon de référence, sans impureté de P, qui servira d'échantillon témoin pour la caractérisation des nanocristaux, des multicouches et de la photoluminescence sans dopage au phosphore. Cet échantillon nous permettra de comprendre l'évolution des propriétés structurale et optique, et donc de l'influence du P, lors du processus de dopage des ncSi.

La figure 4.4 représente les cartographies 3D des atomes de silicium et d'oxygène obtenues en SAT pour l'échantillon C0. Les distributions atomiques du silicium et de l'oxygène que nous pouvons voir respectivement sur les figures 4.4.a et 4.4.b nous permettent de confirmer l'alternance de couches de silice stœchiométrique et non stœchiométrique. Comme attendu avec l'effet du recuit, la présence de nanocristaux de silicium localisés uniquement dans les couches de SiO_x est confirmée, en alternance avec des couches de SiO₂ sans ncSi (figure 4.4.a). Nous en concluons que les couches de silice ont bien joué le rôle de barrière de diffusion pour contrôler la croissance des ncSi. Cependant, nous distinguons une couche dans laquelle les amas semblent plus gros que les autres. Nous pouvons supposer que la présence de ces importants amas est due à une anomalie lors de l'élaboration de cet échantillon.

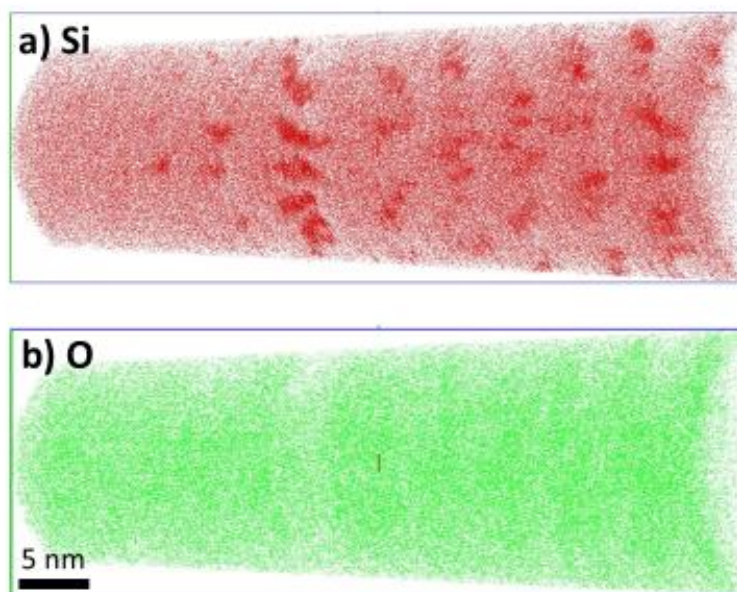


Figure 4.4 : Cartographie 3D des atomes de silicium (a) et d'oxygène (b) obtenue par SAT dans l'échantillon C0. Les cartographies représentent un volume de $24 \times 24 \times 72 \text{ nm}^3$.

La figure 4.5 représente un profil de concentration issu des analyses en SAT, réalisé selon la direction de croissance des couches. Nous observons bien l'alternance entre des zones riches et pauvres en Si. Cette analyse nous confirme également la présence d'une couche de dimension plus importante que les autres. En effet, alors que nous mesurons en moyenne une épaisseur de 2,5 nm pour les couches de SiO_x tout au long de la structure, cette dernière mesure 5 nm. L'épaisseur plus importante de cette couche est donc à l'origine de la taille plus importante des ncSi détectés localement.

Les résultats obtenus lors l'analyse en SAT de l'échantillon nous permettent lors du traitement des données de calculer la composition chimique des couches de SiO_x du volume analysé. Ainsi, les concentrations mesurées sont : $38,9 \pm 0,1 \text{ at.}\%$ de silicium et $61,0 \pm 0,1 \text{ at.}\%$ d'oxygène. Ces mesures nous permettent également d'estimer l'excès de silicium à 8,43 at.%.

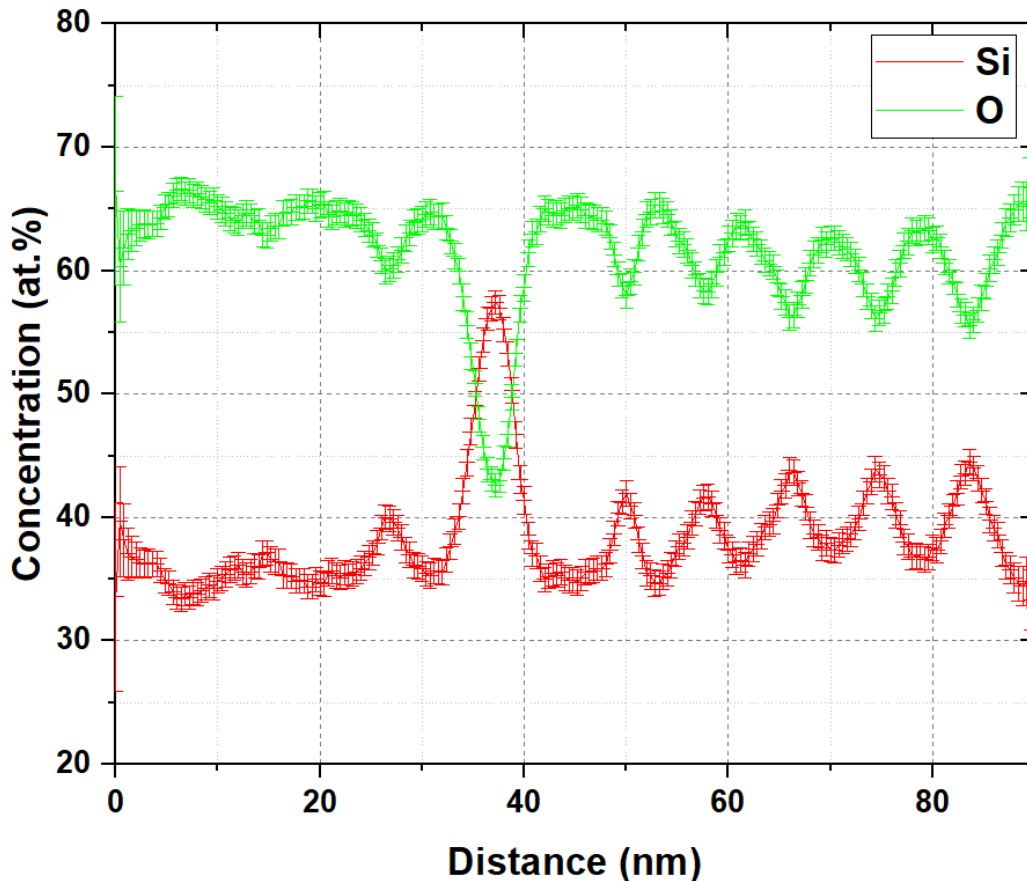


Figure 4.5 : Profil de composition calculé dans le volume analysé en sonde atomique tomographique de l'échantillon témoin C0.

L'analyse en SAT nous a également permis de déterminer très finement les caractéristiques des ncSi. Dans ce volume, nous avons obtenu 96 ncSi pour lesquels nous avons mesuré le diamètre individuel. La figure 4.6.a présente la distribution de diamètre des ncSi dans le volume analysé. La plus grande partie des ncSi à une dimension comprise entre 2 et 3,5 nm avec une majorité relative (32,4%) comprise entre 2,5 et 3 nm. Le diamètre moyen issu de cette distribution est de $2,9 \pm 0,6$ nm. Pour approfondir ces observations, nous avons mesuré les diamètres individuels et le diamètre moyen par couche de SiO_x le long de la direction d'analyse. Ces résultats sont présentés sur la figure 4.6.b. Nous pouvons voir que le diamètre des particules varie de 1,1 à 5,4 nm. La répartition des ncSi nous permet de distinguer 9 bicouches qui sont toutes similaires à l'exception de la troisième. Ceci nous permet de confirmer que les particules les plus grosses ne font parties que de cette couche (anomalie durant le dépôt). Sans prendre en compte cette couche particulière, nous obtenons une taille

moyenne des ncSi de $2,7 \pm 0,3$ nm en parfait accord avec l'épaisseur initial de la couche de SiO_x.

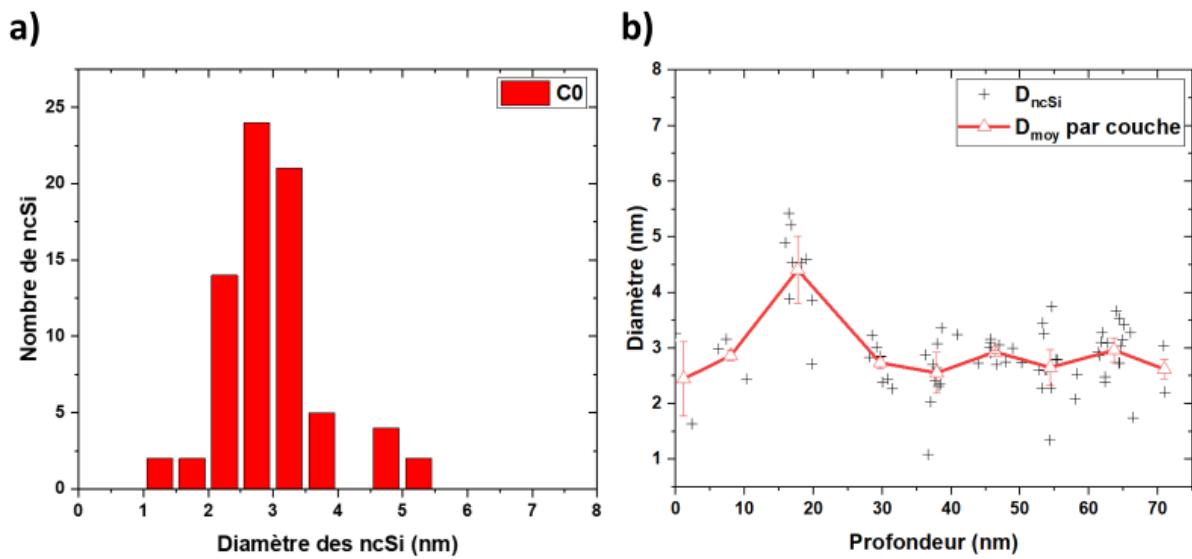


Figure 4.6 : Distribution de tailles des ncSi de l'échantillon témoin C0 (a). Diamètre des ncSi en fonction de la profondeur dans le volume analysé et diamètre moyen par couche de ncSi en fonction de la profondeur (b).

Ces différents résultats ont permis de mettre en évidence le rôle de barrière de diffusion des couches de SiO₂ afin de contrôler la taille des ncSi durant la croissance. L'évolution en profondeur du diamètre des ncSi nous montre qu'à l'exclusion de la troisième couche, nous pouvons considérer que les multicouches sont déposées de manière homogène. En effet, les plus gros ncSi étant concentrés dans une seule couche, nous pouvons en conclure que cela est dû à l'élaboration et qu'il n'est pas nécessaire de le prendre en compte pour la définition de nos caractéristiques structurales de l'échantillon témoin. De plus, cette hypothèse est confirmée par Dr. Fatme Trad qui explique qu'au cours de l'élaboration de ces matériaux, une évaporation plus importante et donc un dépôt plus important a été provoqué par une divergence de la puissance de la source de SiO.

Par ailleurs, nous avons mesuré la densité moyenne des ncSi (ρ_v) ainsi que le coefficient de diffusion du silicium D_{Si} .

La densité moyenne de nanoparticule a été déterminée en utilisant l'équation (1) :

$$\rho_v = \frac{N_{particules}}{V} (nc/cm^3) \quad (1)$$

Où $N_{\text{particules}}$ est le nombre de particules obtenues dans le volume total analysé V . Nous avons obtenu $\rho_v = 7,44.10^{18} \text{ nc.cm}^{-3}$. Notons ici que nous parlons d'une densité sur l'ensemble de la structure incluant les couches de SiO_x et de SiO_2 .

Le coefficient de diffusion du silicium à 1100°C a été calculé à partir de l'équation (2) [160]:

$$D_{\text{Si}} = \frac{(R^2 - R_0^2)(C_\beta - C_\alpha)}{2(t - t_0)(C_m - C_\alpha)} \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (2)$$

dans laquelle R_0 et R sont respectivement le rayon du ncSi à l'instant t_0 et après un recuit d'une durée t . C_m , C_α et C_β sont les concentrations en silicium dans la matrice, dans la matrice entourant le précipité et dans le précipité.

Nous l'avons estimé à $D_{\text{Si}}^{\text{C0}} = 3,05.10^{-16} \pm 0,69.10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Notons que le coefficient de diffusion dépend de la température mais également du temps de traitement thermique ainsi que l'excès de silicium présent dans l'échantillon.

1.3 Étude des échantillons dopés au phosphore

Dans cette partie, nous allons caractériser les échantillons dopés de la série C. Comme expliqué précédemment, ces échantillons ont été élaborés par évaporation sous ultravide avec des températures de cellule de GaP allant de 700 à 800°C . Cette température de cellule permettant d'ajuster la quantité de dopant introduite dans l'échantillon, nous pouvons alors étudier son influence sur les caractéristiques nanostructurales des multicouches dopées au phosphore et ainsi leur impact sur les propriétés optiques. Notons que les résultats issus des analyses sont tous reportés en annexe 1.

1.3.1 Caractérisation structurale des échantillons C700 et C725

Comme pour l'échantillon non dopé, les caractéristiques structurales des échantillons ont été étudiées à partir d'analyses en sonde atomique. Tout d'abord, l'étude de l'échantillon C700 ne nous a pas permis de mettre en évidence la présence de phosphore, que ce soit dans la matrice ou dans les nanocristaux. Les études faites par Dr. F. Trad au cours de sa thèse estiment que la quantité de dopant introduite dans ce cas est inférieure à $0,1 \text{ at.}\%$. La quantité de dopant introduite ici se situe en deçà de la limite de détection de la sonde atomique dans nos

analyses. La figure 4.7 présente les résultats de l'analyse en sonde atomique de l'échantillon C700. Les cartographies 3D des atomes de silicium et d'oxygène du volume analysé, qui sont présentées sur la figure 4.7.a, montrent que le recuit a permis la formation et croissance de nanocristaux dans les couches de SiO_x . Les couches étant bien définies, nous pouvons dire que la silice SiO_x a joué son rôle de barrière de diffusion pour limiter la croissance des ncSi. Le profil de concentration (figure 4.7.b) réalisé confirme cette alternance. Pour cet échantillon, nous avons calculé un diamètre moyen sur l'ensemble des 165 ncSi détectés de $2,3 \pm 0,4$ nm. Le coefficient de diffusion dans ce cas est estimé à $D_{\text{Si}}^{\text{C700}} = 2,21 \cdot 10^{-16} \pm 0,95 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Nous avons représenté sur la figure 4.7.c la distribution des diamètres des ncSi. Cette figure nous montre que les ncSi présentent une distribution de forme Gaussienne. Par ailleurs, nous avons déterminé la concentration des différents éléments présents dans toutes les couches de SiO_x du volume analysé. Ainsi, nous avons $38,9 \pm 0,8$ at.% de silicium, $60,1 \pm 0,8$ at.% d'oxygène et évaluons l'excès de silicium à 8,43 at.%. Si l'on suppose que l'élaboration a permis d'obtenir comme attendu, des couches de type $\text{SiO}_{1,5}/\text{SiO}_2$, alors l'excès de silicium devrait se situer autour de 10%. Ainsi, nos valeurs sont cohérentes et en accord avec ce qui a été déposé. Aussi, comme nous l'avons expliqué précédemment, lors de l'analyse de cet échantillon, nous n'avons pas détecté de phosphore. En effet, nous évaluons la limite de détection des atomes de phosphore pour cette analyse à $0,1 \pm 0,1$ at.%. Notons que cette limite de détection est propre à chaque analyse et ne permet pas d'être généralisée comme étant une limite de détection de toutes les espèces pour chaque échantillon.

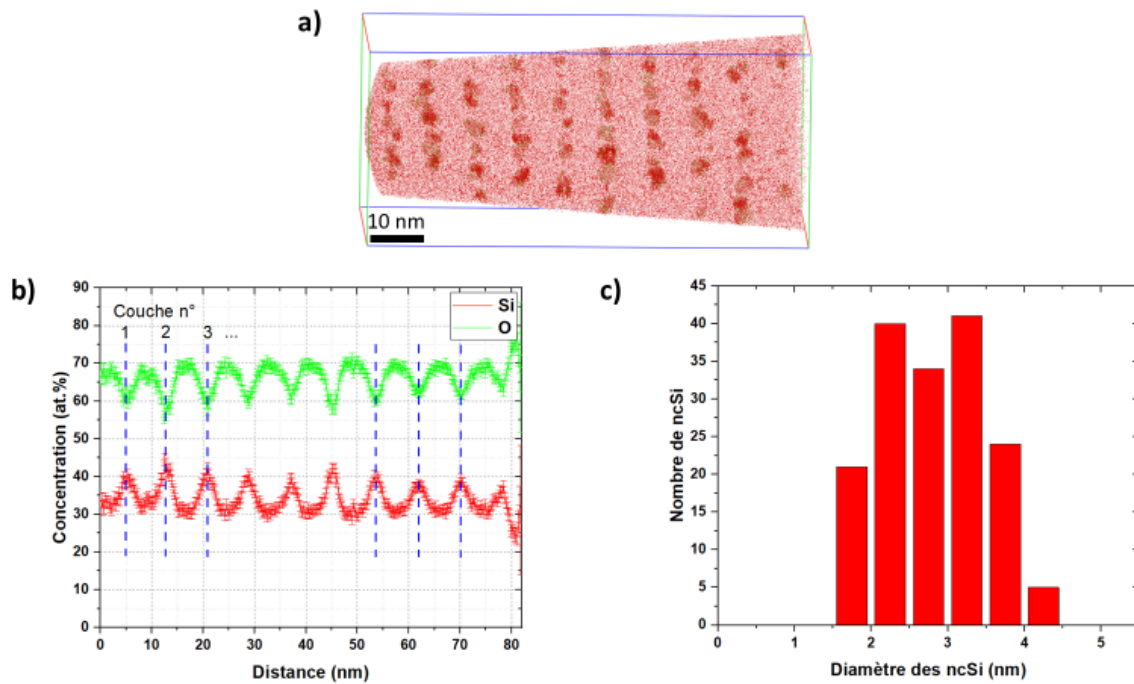


Figure 4.7 : Cartographie 3D des atomes de silicium (a), profil de concentration linéaire (b) et distribution de fréquence du diamètre des nanocristaux de silicium (c) obtenus par l'analyse en sonde atomique tomographique de l'échantillon C700. Les dimensions du volume analysé sont $37 \times 37 \times 83 \text{ nm}^3$.

En ce qui concerne l'échantillon C725, les analyses en SAT, présentées en annexe, ont montré que nous avons toujours la présence de l'alternance de couches de silice et de ncSi. Nous obtenons un diamètre moyen calculé sur un ensemble de 79 ncSi de $2,1 \pm 0,3 \text{ nm}$. La même forme Gaussienne que les échantillons C0 et C700 a été obtenue avec une dispersion plus faible autour de la valeur moyenne. Nous avons déterminé un coefficient de diffusion de $D_{\text{Si}}^{\text{C725}} = 1,86 \cdot 10^{-16} \pm 0,52 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Comme pour l'échantillon précédent (C700), nous n'avons pas détecté de phosphore dans la matrice ou dans les ncSi à partir des analyses en SAT.

Nous avons représenté sur la figure 4.8 l'évolution du diamètre moyen des ncSi par couche de SiO_x des échantillons C700 et C725. Nous observons qu'il est constant le long de l'analyse avec des variations comprises entre $2,0 \pm 0,5$ à $2,7 \pm 0,5 \text{ nm}$ pour C700 et entre $1,9 \pm 0,4$ et $2,3 \pm 0,1 \text{ nm}$. Ainsi, nous n'observons pas de différence significative dans la croissance des ncSi et donc pas d'influence de la température de cellule lorsque celle-ci est de 700 ou 725°C.

Par ailleurs, nous observons également une diminution de la densité de ncSi, passant de $9,2 \pm 0,8 \cdot 10^{18} \text{ nc/cm}^3$ pour l'échantillon C700 à $6,5 \pm 0,6 \cdot 10^{18} \text{ nc/cm}^3$ pour l'échantillon C725.

Cette observation, suggère que la totalité de l'excès de silicium n'a pas été consommé et qu'il en reste ainsi dans la matrice des couches SiO_x . En effet, nos mesures nous donnent une quantité moyenne résiduelle de silicium de 1,44 at.%.

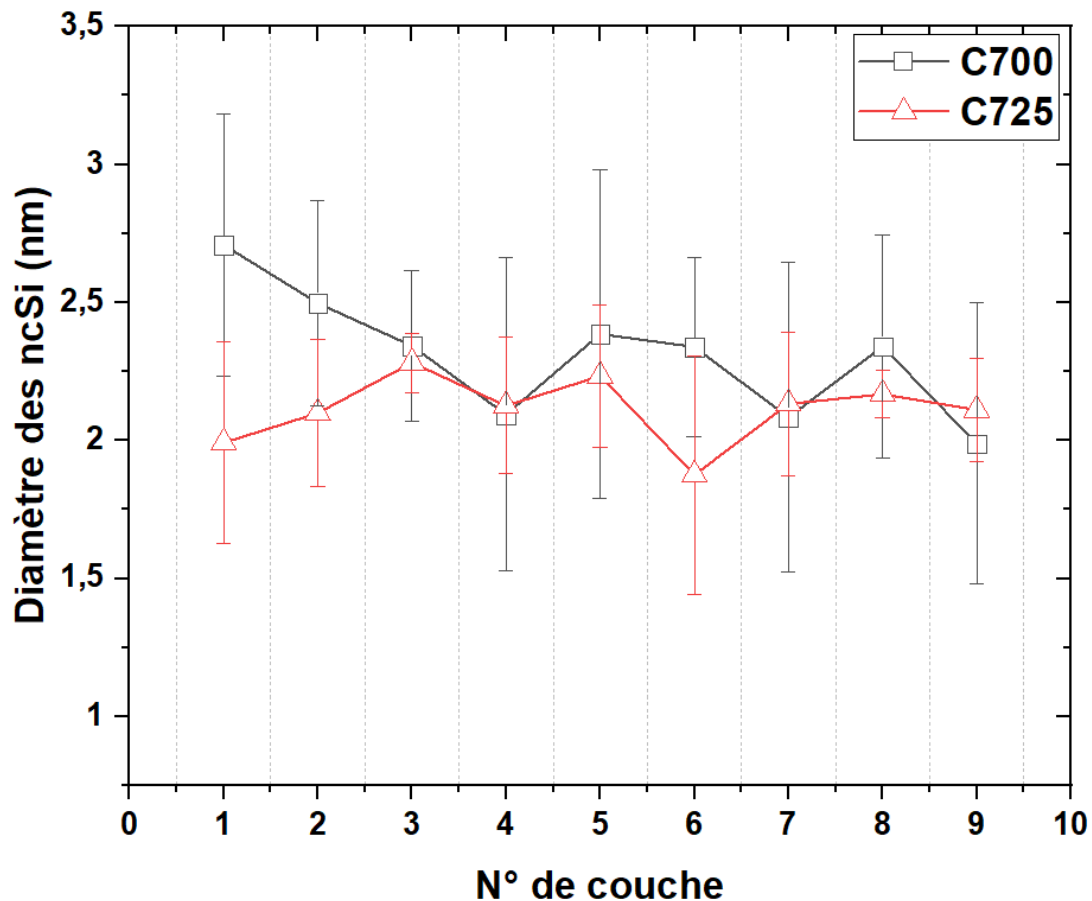


Figure 4.8 : Diamètre moyen des ncSi par couche de SiO_x dans les échantillons C700 et C725.

1.3.2 Caractérisation structurale des échantillons C750 à C800

La figure 4.9.a représente le spectre de masse issu de l'analyse en sonde atomique de l'échantillon C750 correspondant à une température de cellule de 750°C. Chaque pic pouvant être attribué à un ion ou une molécule, nous avons identifié les espèces silicium, oxygène et phosphore sous les formes suivantes : Si^+ , Si^{2+} , Si^{3+} , O_2^+ , O_2^{2+} , SiO^{2+} , SiO^+ , SiO_2^{2+} , SiO_2^+ et ^{31}P . Notons que dans le cas d'analyses d'autres échantillons, nous avons également identifié les pics correspondants aux molécules PO^+ et P_2^+ et P_2^{2+} . Il est à noter que le pic à 31 uma

peut correspondre aux éléments P^+ et/ou P_2^{2+} , nous avons inclus cette incertitude sur toutes nos mesures. Nous avons plus précisément représenté le spectre de masse autour des pics associés au P uniquement des couches SiO_2 et SiO_x (figure 4.9.b) puis des ncSi ou dans la matrice SiO_x sans les ncSi (figure 4.9.c). Pour cette température de cellule de GaP, il a été estimé que la concentration en P déposée est de 0,1% at. Nos analyses nous ont permis de mettre en évidence que nous détectons du P. Comme le montrent les figures 4.9.b et 4.9.c, il est localisé uniquement dans les ncSi et aucun pic associable à du P n'a été détecté dans le reste du volume analysé.

En effet, pour les spectres de masse issus d'une couche de SiO_2 et d'une couche de SiO_x , présentés sur la figure 4.9.b, nous observons un pic correspondant à la détection de l'élément P (31 u.m.a.) uniquement dans la couche de SiO_x . Lorsque l'on dissocie la matrice des ncSi dans la couche de SiO_x , nous remarquons que ce pic n'est présent que dans les ncSi (figure 4.9.c). Ainsi, cette observation nous amène à formuler deux hypothèses : i) la quantité de dopant introduite dans la matrice est trop faible et dispersée pour être détectée lors de l'analyse et ii) les atomes de P vont préférentiellement dans les nanocristaux de silicium avant de se redistribuer dans la matrice si la limite de solubilité du phosphore dans les ncSi est atteinte.

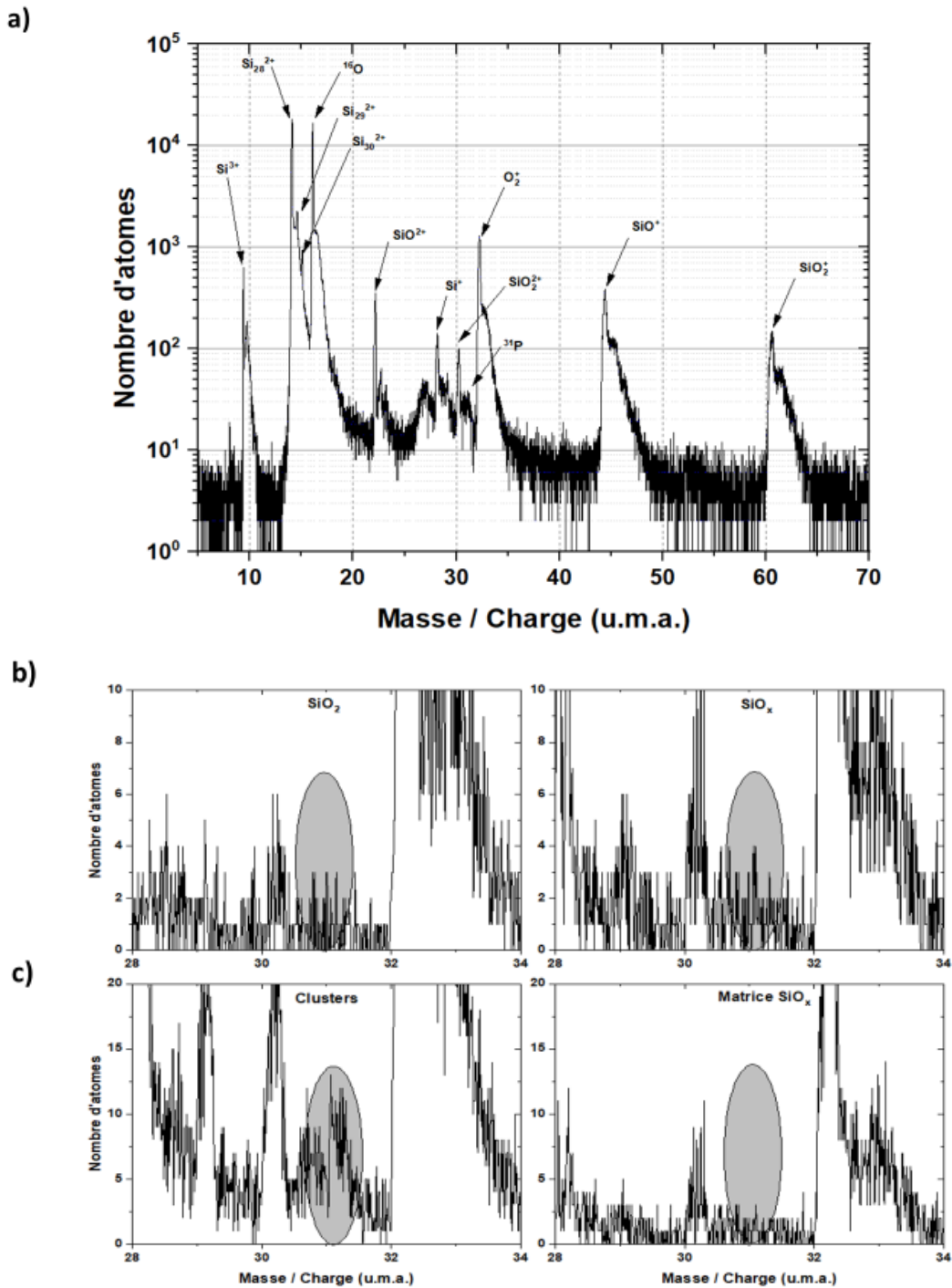


Figure 4.9 : Spectres de masse global (a), des couches de SiO_2 et SiO_x (b) et des ncSi séparés de la matrice de SiO_x (c) obtenus à partir du volume analysé en SAT de l'échantillon C750.

La figure 4.10 représente une reconstruction 3D de l'échantillon C750. Nous pouvons voir sur cette figure que la majorité des atomes de phosphore sont situés au niveau des ncSi en accord avec les spectres de masse. Dans ce cas, nous avons estimé la quantité d'impuretés introduite dans les ncSi de $1,54 \pm 1,37$ at.% de phosphore.

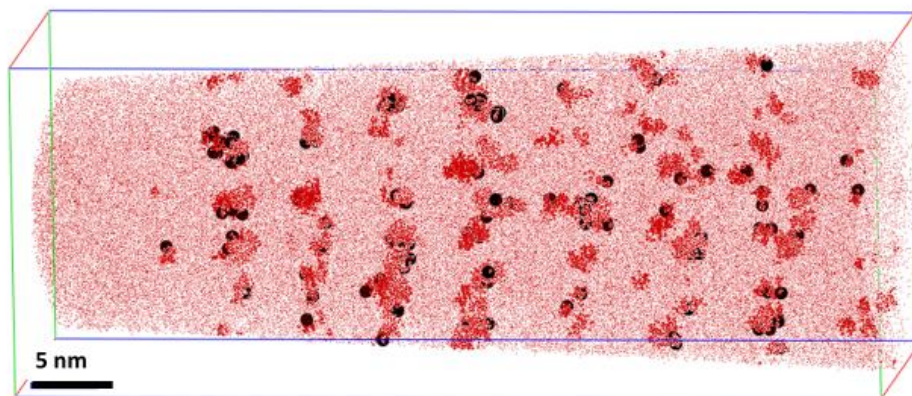


Figure 4.10 : Volume de dimension $33 \times 33 \times 80 \text{ nm}^3$ issu d'une reconstruction 3D de l'échantillon C750 représentant en rouge le silicium et en noir les atomes de phosphore.

Par ailleurs, afin de déterminer si l'introduction de P modifie la croissance des nanoparticules de Si, nous avons comme précédemment étudié leurs caractéristiques individuelles. Dans cet échantillon, le diamètre moyen est de $2,2 \pm 0,5 \text{ nm}$ avec une proportion importante (93,3 %) de ncSi ayant un diamètre compris entre 2 et 3 nm. Nous avons aussi déterminé un coefficient de diffusion de $1,93 \cdot 10^{-16} \pm 1,13 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Au regard de l'incertitude, nous ne détectons pas d'influence du P pour la quantité en dopant introduite lors de l'élaboration à $T_{\text{cell}} = 750^\circ\text{C}$.

De la même manière, nous avons déterminé une densité de $6,8 \cdot 10^{18} \pm 0,6 \cdot 10^{18} \text{ nc/cm}^3$. Cette valeur ne montre pas de variation significative par rapport à l'échantillon C725, eu égard à l'incertitude.

Les figures 4.11.a et 4.11.b représentent les cartographies 3D des atomes de silicium et de phosphore des volumes analysés à partir des échantillons C775 et C800. Nous pouvons voir sur ces cartographies que nous avons bien la présence de phosphore tout au long des bicouches et dans les nanocristaux de silicium. Dans le cas de l'échantillon C775 (figure 4.11.a), nous notons que le phosphore semble distribué de manière homogène dans toutes les couches. La quantité totale de phosphore mesurée dans les couches de SiO_x est estimée à $1,15 \pm 0,13 \text{ at.}\%$. La mesure du coefficient de diffusion ainsi que du diamètre moyen des ncSi nous donne les résultats suivants : $2,65 \cdot 10^{-16} \pm 1,54 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour $2,5 \pm 0,6 \text{ nm}$. Sur la figure 4.11.b, nous pouvons voir que la répartition du phosphore dans l'échantillon C800 n'est pas homogène et qu'elle présente une localisation au niveau des ncSi. Les différentes mesures effectuées sur cet échantillon nous permettent d'évaluer la concentration en dopant à $1,28 \pm$

0,17 at.% de P dans les couches de SiO_x . Par ailleurs, le coefficient de diffusion est de $3,96.10^{-16} \pm 2,12.10^{-16}$ pour un diamètre moyen des ncSi de $3,1 \pm 0,7$ nm. Ainsi, dans ces deux échantillons, nous n'observons pas de différence significative concernant la quantité de P introduite dans les couches SiO_x mesurée dans le volume. Les mesures des tailles moyennes des nanocristaux nous font remarquer que les diamètres des ncSi formés dans l'échantillon C800 sont plus grands que dans l'échantillon C775. En effet, le diamètre moyen des ncSi de l'échantillon C775 correspond à ce qui est attendu du fait de l'effet barrière des couches de silice pour contrôler la taille des ncSi. En revanche, le diamètre moyen des ncSi de l'échantillon C800 est supérieur à ce qui était attendu. Ce phénomène s'explique par l'augmentation du coefficient de diffusion du silicium induit par le fort dopage. Cela a pour conséquence d'empêcher la silice de jouer son rôle de barrière de diffusion et donc de limiter et contrôler la croissance des ncSi. Ainsi, la barrière de diffusion n'étant plus efficace, le silicium en excès présent dans les couches de SiO_x peut diffuser à travers la silice SiO_2 et former des ncSi dont le diamètre n'est plus limité uniquement à l'épaisseur des couches de SiO_x . Ce phénomène est aussi appelé « ramollissement de la silice ».

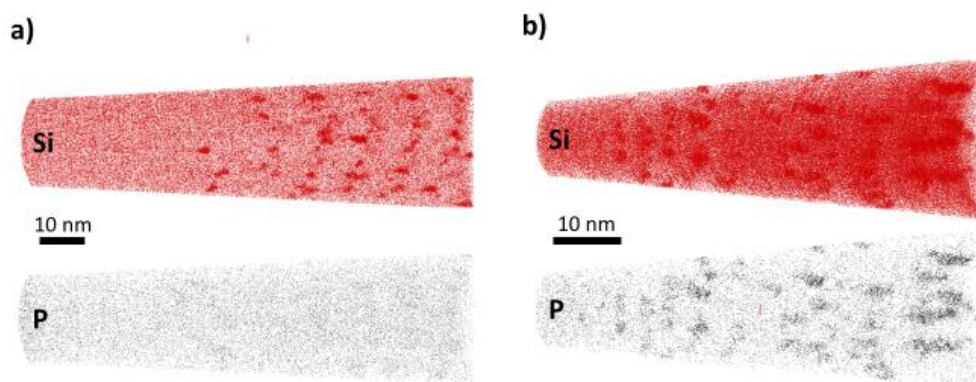


Figure 4.11 : Cartographies 3D des atomes de silicium et de phosphore des échantillons C775 (a) et C800 (b) obtenues à partir des volumes analysés (respectivement $33 \times 33 \times 112 \text{ nm}^3$ et $33 \times 33 \times 69 \text{ nm}^3$).

L'étude des distributions de fréquence présentées sur la figure 4.12 montrent que nous avons une plus grande dispersion du diamètre des ncSi que ce que nous avons vu précédemment. En effet, le diamètre des ncSi s'étend de 0,9 à 5,1 nm pour C775 et de 1,4 à 6,7 nm pour C800 avec une majorité de ncSi de moins de 4 nm. Cependant, nous observons sur la figure 4.11.b que dans le cas de l'échantillon C800, plus les ncSi sont localisés profondément dans la

couche, plus ils sont volumineux. Cela peut être dû à un effet de recuit ou au procédé de fabrication. En effet, les couches les plus en profondeur correspondent aux premières couches déposées.

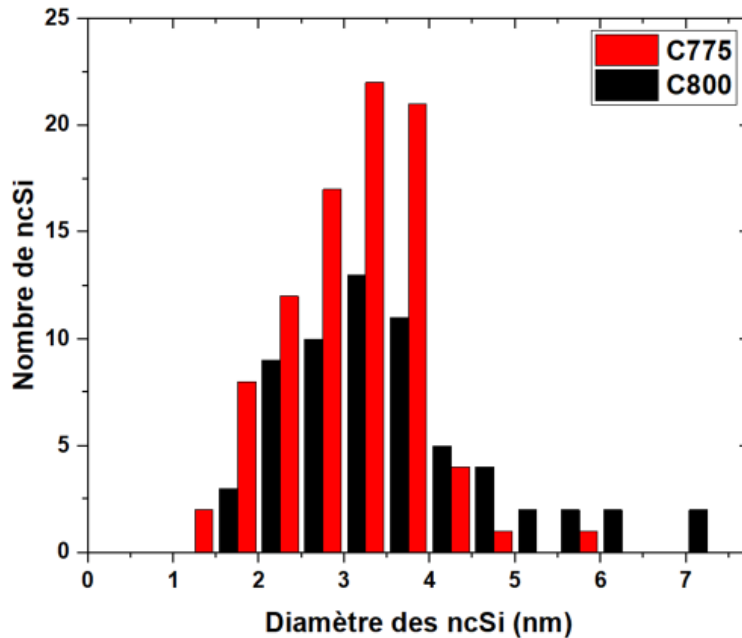


Figure 4.12 : Distribution de fréquence du diamètre des ncSi des échantillons C775 et C800.

1.3.3 Localisation des dopants dans la série C

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la localisation des impuretés de P dans les échantillons. Nous avons vu précédemment lors de l'étude de l'échantillon C750 que lorsque nous ne détectons pas de phosphore dans la matrice, nous pouvons en détecter dans les ncSi. Cela laisse supposer que ces impuretés ont tendance à se positionner préférentiellement à l'intérieur des ncSi. L'étude des échantillons C775 et C800 dont la quantité de dopant introduite et détectée lors de l'analyse en sonde atomique tomographique est significative, va nous permettre d'évaluer cette localisation.

Les figures 4.13.a et 4.13.b représentent des coupes transversales des cartographies 3D des atomes de silicium et de phosphore respectivement dans les échantillons C775 et C800. La coupe de l'échantillon C775 (figure 4.13.a) ne met pas en évidence une position préférentielle. En effet, les atomes de phosphore sont dispersés aussi bien au niveau des ncSi que dans la matrice. Cette répartition aléatoire a été confirmée par des distributions de

distance aux premiers voisins présentées sur la figure 4.13.c En revanche, la coupe transversale de l'échantillon C800 (figure 4.13.b) met en évidence une localisation préférentielle des atomes de phosphore au niveau des ncSi comme le confirme la distribution de distance aux premiers voisins présentée sur la figure 4.13.d qui met en évidence deux contributions. La première contribution est associée à la distance entre les atomes de P dans les ncSi et la seconde à la matrice où les dopants sont plus dispersés.

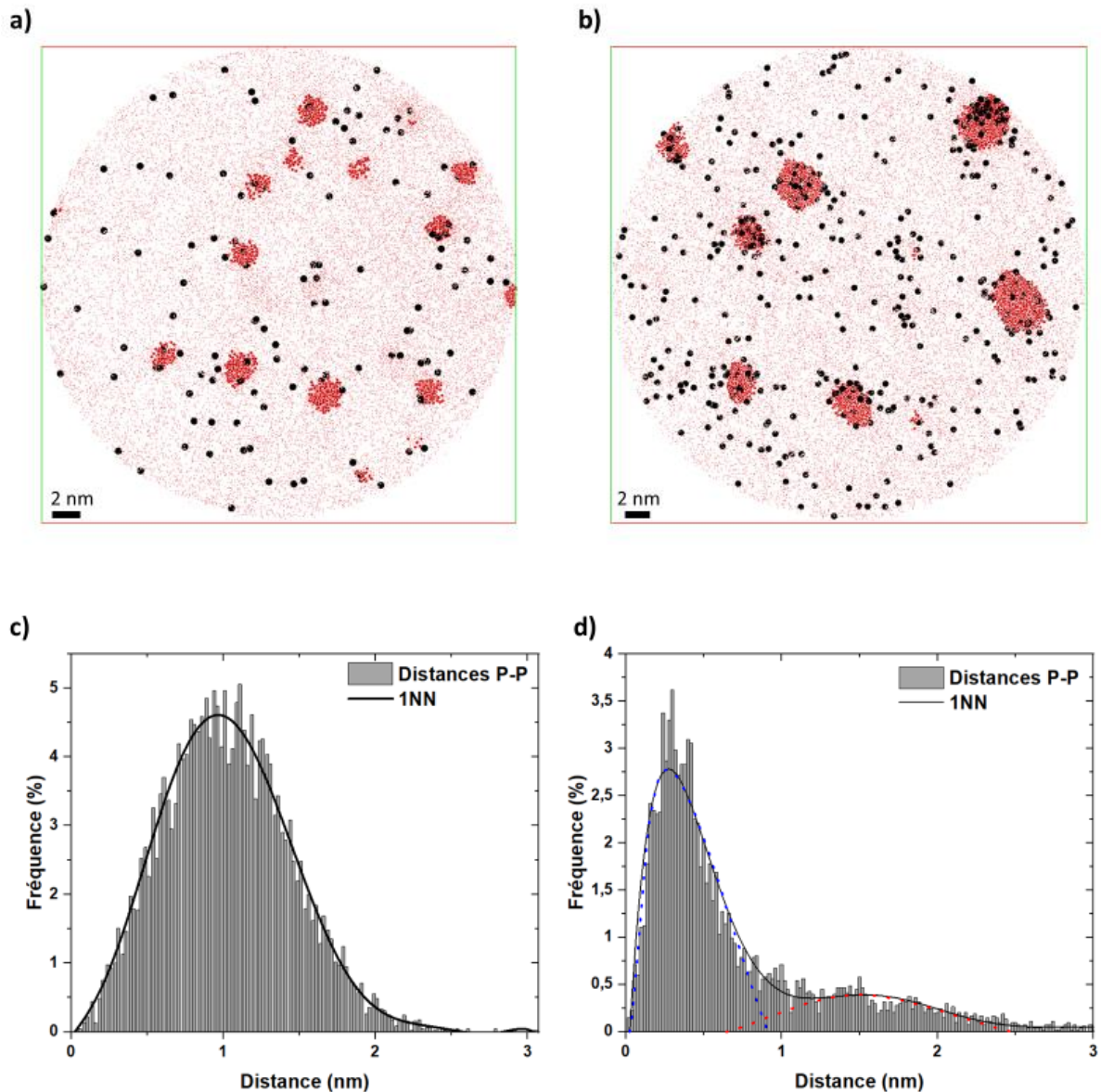


Figure 4.13 : Coupes transversales des cartographies 3D des atomes de silicium (rouge) et phosphore (noir) des analyses réalisées sur les échantillons C775 (a) et C800 (b) de dimensions respectives $32 \times 32 \times 2 \text{ nm}^3$ et $36 \times 36 \times 2 \text{ nm}^3$. Distributions de distances aux premiers voisins associés aux échantillons C775 (c) et C800 (d).

Afin de déterminer précisément la localisation des atomes de P vis-à-vis des ncSi et le cas échéant de quantifier la concentration de P dans les particules de Si, nous avons réalisé des profils d'érosion calculés sur l'ensemble des ncSi et qui sont représentés sur les figures 4.14.a et 4.14.b pour les échantillons C775 et C800 respectivement. La figure 4.14.a montre que le dopant a bien été introduit dans les ncSi. En effet, nous pouvons voir que la concentration en P est plus importante dans les ncSi (distance négative) que dans la matrice (distance positive). Aussi, nous observons que cette quantité décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne du cœur et que l'on va vers la matrice.

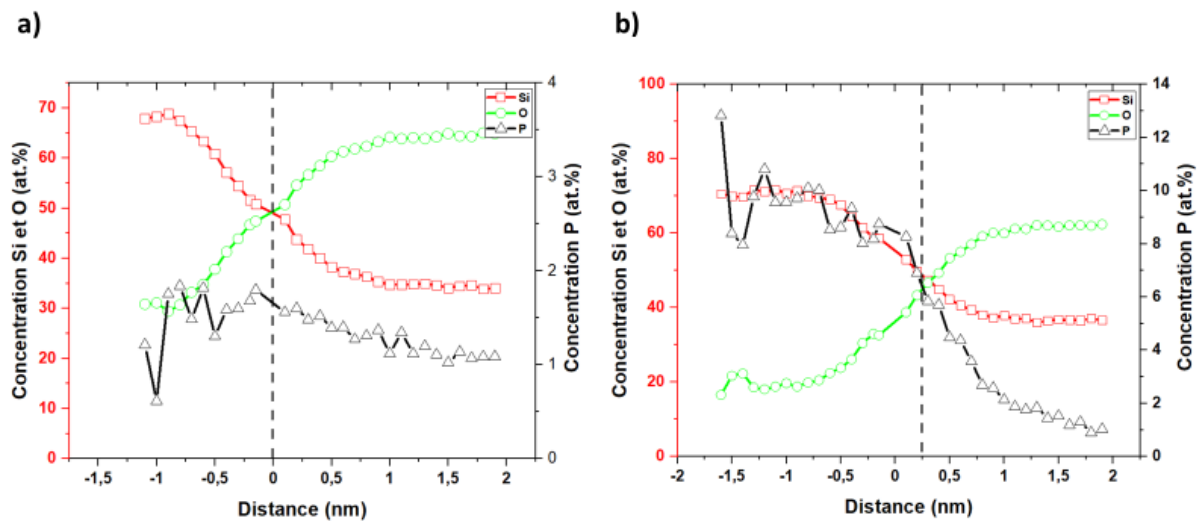


Figure 4.14 : Profils d'érosions de l'ensemble des nanocristaux de silicium des échantillons C775 (a) et C800 (b).

L'étude du profil d'érosion de l'échantillon C800 (figure 4.14.b) montre les mêmes effets mais avec une plus grande quantité de dopant introduite dans les nanocristaux ainsi qu'une diminution considérable de la quantité de dopant à l'interface puis dans la matrice. Cependant, les concentrations mesurées sur les profils d'érosion ne sont pas quantitatives car comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, il convient de corriger les effets de grandissement locaux introduisant artificiellement un biais de mesure. Ainsi, après correction, nous évaluons la quantité de phosphore introduite dans ces échantillons à environ 3,68 at.% et 10,43 at.% dans les ncSi des échantillons C775 et C800. Le taux de phosphore introduit dans les ncSi atteint donc $1,8 \cdot 10^{21}$ at./cm³ et $5,2 \cdot 10^{21}$ at./cm³ respectivement dans les échantillons C775 et C800. Cette quantité se situe au-delà de la limite de solubilité du phosphore dans le silicium massif qui est d'environ 10^{20} at.cm⁻³ pour un recuit de 1100°C [196]. Nous notons également qu'il reste du phosphore dans la matrice. En effet, les mesures de concentration réalisées dans la

matrice (i.e. sans les ncSi) nous donnent des concentrations résiduelles en P dans la matrice de $1,0 \pm 0,1$ et $0,9 \pm 0,1$ at.% pour les échantillons C775 et C800. La proportion d'atomes de P dans la matrice de l'échantillon C775 s'élève à 95 %. Par conséquent, seulement 5 % des atomes de phosphore ont diffusé dans les ncSi. En revanche, dans l'échantillon C800, nous obtenons 74,2 % d'atomes de P dans la matrice et 25,8 % d'atomes de P dans les ncSi. Ainsi, environ 5 fois plus d'atomes ont diffusé dans les ncSi dans l'échantillon C800 que dans l'échantillon C775. Ceci vient confirmer la corrélation entre la taille des ncSi et la quantité de dopant introduite dans les ncSi.

1.3.4 Influence du dopage sur les caractéristiques des ncSi

Afin d'étudier plus précisément l'influence du phosphore sur la taille des ncSi, nous avons comparé la quantité de phosphore moyenne introduite dans les ncSi avec différents paramètres tels que le diamètre moyen ou encore le coefficient de diffusion. Les résultats sont présentés sur la figure 4.15. La courbe 4.15.a représente la concentration de P introduite dans les couches de SiO_x et celle introduite dans les ncSi en fonction de la température de cellule. Tout d'abord, nous pouvons voir sur la figure 4.15.a, comme il l'a été expliqué précédemment, que nous n'avons détecté du phosphore qu'à partir d'une température de cellule de 750°C . En dessous de cette température, nous avons représenté la limite de détection dans les couches de SiO_x . Aussi, nous observons bien une corrélation entre la température de cellule et la quantité de dopant introduite. En effet, cette dernière augmente avec l'augmentation de T_{cell} . Lorsque nous comparons la quantité de dopant introduite dans les couches de SiO_x avec celle introduite dans les ncSi, nous pouvons également voir une corrélation. En effet, les deux courbes représentées en fonction de la température de cellule montrent une croissance de type exponentielle.

La figure 4.15.b représente le diamètre moyen et le coefficient de diffusion en fonction de la température de cellule. Nous notons deux régimes distincts selon la température de la cellule de GaP, i.e. la concentration de P introduite. Premièrement, pour des concentrations faibles en P correspondant à $T_{\text{cell}} \leq 750^\circ\text{C}$, le coefficient de diffusion du silicium est constant et l'introduction de P en faible quantité ne semble pas avoir d'influence. Dans ce cas, il est possible de se baser sur le coefficient déterminé dans le cas de l'échantillon non dopé pour

prédire la taille des ncSi après le recuit. Le second régime apparaît pour les températures de cellule supérieures à 750°C où nous observons une augmentation rapide du coefficient de diffusion du Si avec la concentration en P traduisant une augmentation du diamètre des ncSi. Dans ce cas, comme nous l'avons mentionné précédemment, les ncSi ont un diamètre moyen supérieur à l'épaisseur nominale de la couche de SiO_x. Nous suggérons que l'introduction d'une concentration significative de P dans les couches de SiO_x et de SiO₂ tend à accélérer la diffusion dans les deux couches et ainsi à réduire l'efficacité des barrières de diffusion.

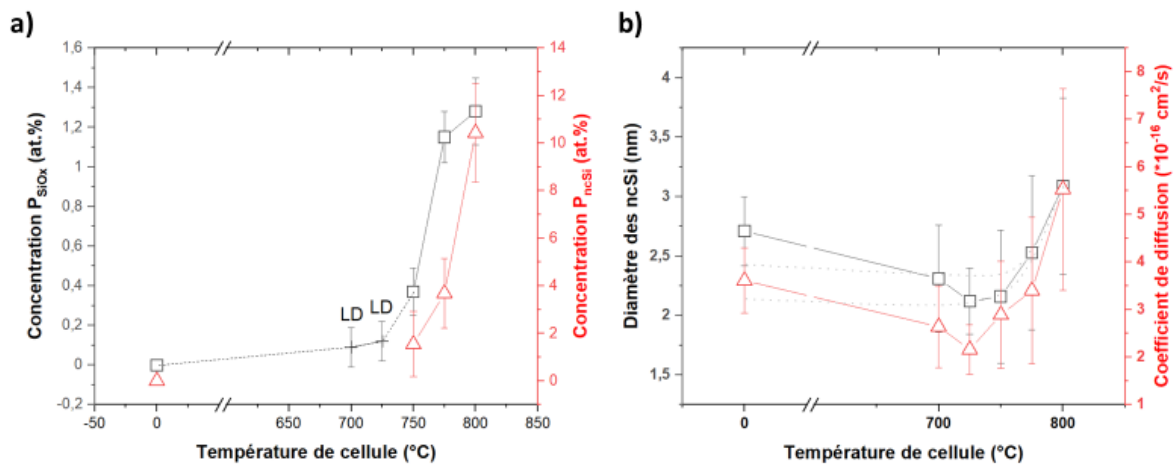


Figure 4.15 : Concentration de P dans SiO_x et dans les ncSi en fonction de la température de cellule (a). Diamètre moyen des ncSi en coefficient de diffusion du silicium en fonction de la température de cellule (b).

Par ailleurs, nous pouvons voir sur les cartographies EELS des échantillons élaborés à deux températures de cellules différentes – présentées sur la figure 4.16 – que pour une température de cellule de 625°C, l'empilement des couches est conservé au contraire de l'échantillon avec la température de cellule de 800°C. En effet, sur la figure 4.16.a, nous retrouvons l'alternance de couches présentant des ncSi dans les couches de SiO_x en alternance parfaite avec les couches de SiO₂. Dans ce cas, la barrière de diffusion réalisée par les couches de silice est efficace. Sur la figure 4.16.b, nous observons en revanche une dispersion de ces ncSi dans tout le volume sans aucune distinction entre les couches de SiO₂ et les couches de SiO_x. Cette cartographie confirme notre observation faite lors des reconstructions 3D de l'échantillon C800. Ces résultats de microscopie confirment notre hypothèse d'une augmentation

significative du coefficient de diffusion dans les deux types de couches pouvant expliquer la perte de la structure multicouche et une inefficacité des barrières de diffusion.

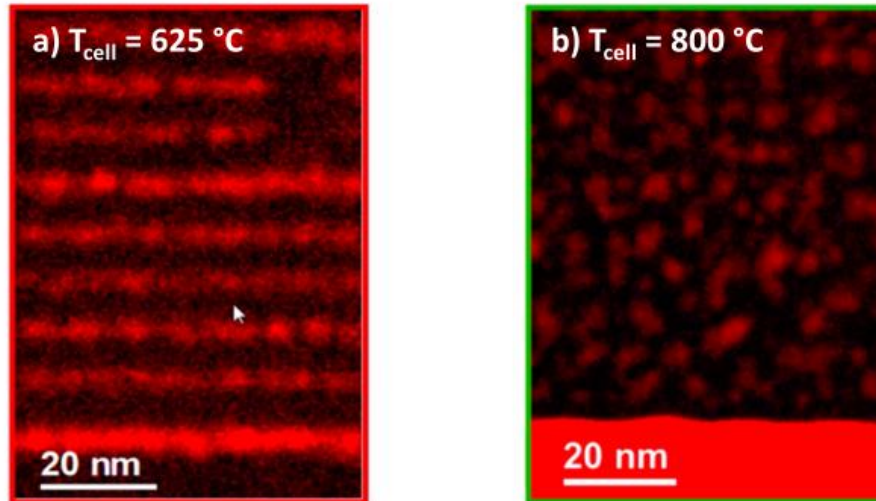


Figure 4.16 : Cartographies EELS des atomes de silicium dans les échantillons multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2 : \text{P}$ élaborés à des températures de cellules de 625°C et 800°C (C800).

La figure 4.17 représente la concentration en P dans les ncSi et la densité de ncSi en fonction du diamètre moyen pour les échantillons C750, C775 et C800. Nous observons que plus la concentration initiale de P augmente (T_{cell} est élevée) plus les ncSi ont un diamètre important et sont plus riches en P jusqu'à 10,4 at.% pour l'échantillon C800. Parallèlement la densité numérique de ncSi diminue entre le C750 et le C775, en accord avec l'augmentation du diamètre principalement. Cependant, la densité de ncSi est semblable pour les échantillons C775 et C800 indiquant que l'augmentation du diamètre résulte principalement de l'augmentation du nombre d'atomes de P introduit dans les ncSi.

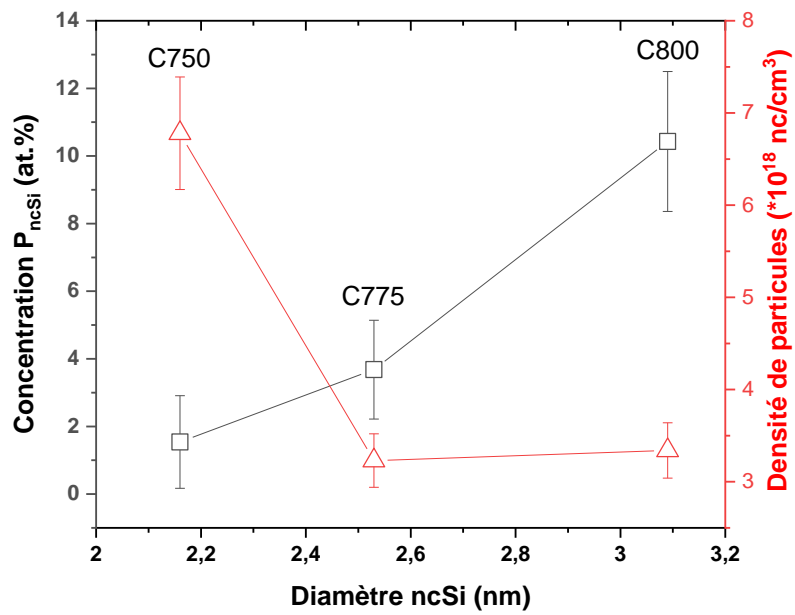


Figure 4.17 : Concentration en P dans les ncSi et densité des ncSi en fonction de leur diamètre moyen dans les échantillons C700, C775 et C800.

Ainsi, afin d'avoir une vision plus précise de l'effet du dopage au phosphore sur les ncSi, nous avons représenté sur la figure 4.18 la concentration en P en fonction du diamètre de chaque ncSi dans les échantillons C775 et C800.

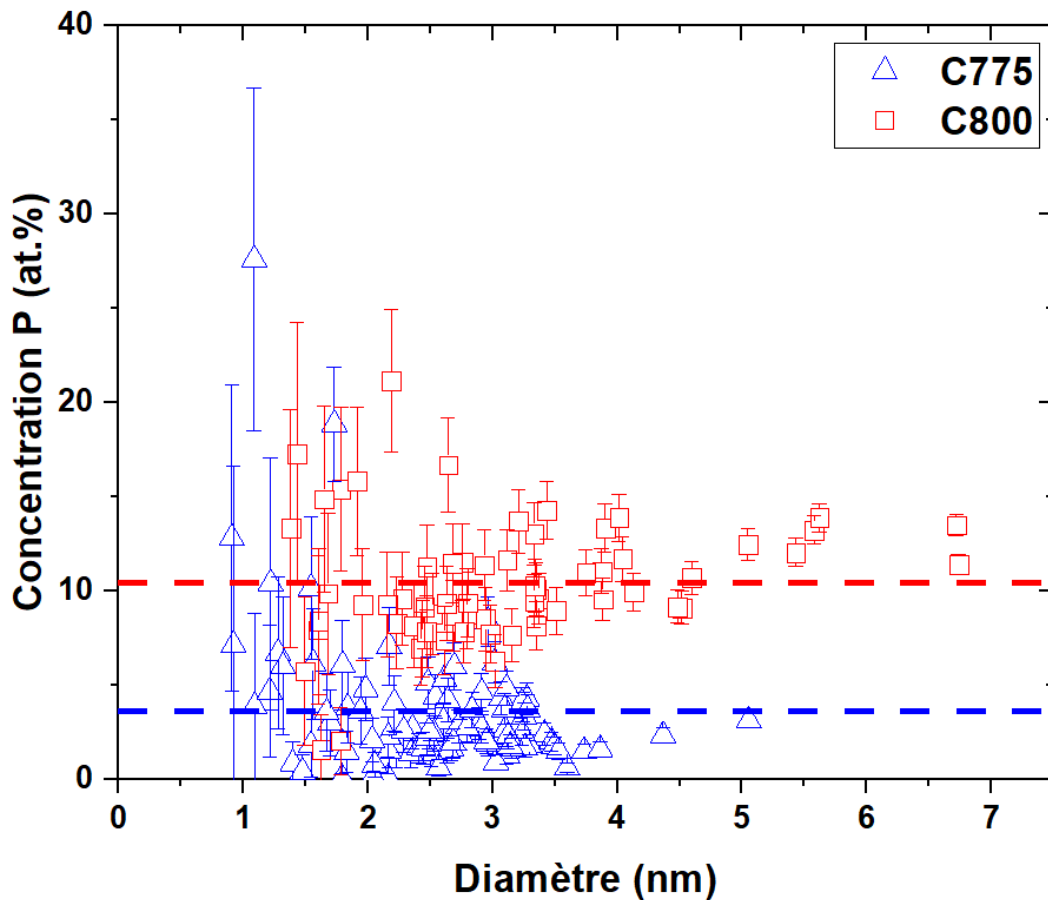


Figure 4.18 : Concentration en phosphore des nanocristaux de silicium des échantillons C775 et C800 en fonction de leur diamètre.

Nous observons distinctement une corrélation entre la taille des ncSi et la quantité de P introduite dans les deux échantillons. En effet, nous pouvons voir que les plus petits ncSi sont généralement ceux qui présentent la plus grande dispersion en concentration en dopant dont certains sont les plus fortement dopés. Parallèlement, les plus gros ncSi présentent une dispersion plus faible. Nous constatons également que la quantité de dopant introduite dans les ncSi de l'échantillon C800 est en moyenne trois fois plus importante que dans le cas de l'échantillon C775. Dans les deux échantillons, nous observons également une tendance à la stabilisation de la quantité de dopant introduite à mesure que la taille des ncSi augmente. Ainsi, il est possible qu'il y ait une quantité maximale d'impureté introduite dans les ncSi qui soit indépendante de leur diamètre. Ce phénomène avait déjà été observé par Rémi Demoulin au cours de sa thèse [73]. En effet, lors de l'étude d'un échantillon élaboré également par évaporation sous ultraviolet sous forme de multicouche $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ dopées au phosphore, il avait

montré qu'au-delà d'un diamètre de 5 nm, les ncSi atteignent une concentration maximale évaluée à 14 at.% de phosphore. Dans notre cas, cette concentration semble se situer autour de 4 at.% pour l'échantillon C775 contre 12 at.% pour l'échantillon C800.

1.4 Influence du dopage sur les propriétés optiques

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées au laboratoire IJL à Nancy par Dr. F. Trad dans le cadre de sa thèse. La figure 4.19.a présente les courbes d'intensité de PL mesurées dans les différents échantillons de la série C. Ces différents spectres de PL normalisés montrent que tous les échantillons, qu'ils soient dopés ou non présentent une émission de PL dans le domaine de l'IR. Cette émission est de la même forme et de même largeur à mi-hauteur quelle que soit la température de cellule de GaP utilisée. En effet, ils ont tous une largeur à mi-hauteur de 0,3 eV. Cependant, nous pouvons voir que plus l'échantillon est dopé, i.e. plus la température de cellule est élevée, plus son spectre de PL est décalé vers les basses énergies. Néanmoins, nos résultats précédents obtenus en SAT ont montré que nous ne détectons de phosphore qu'à partir de l'échantillon C750. Ainsi, du phosphore a certainement été introduit dans les échantillons mais dans des quantités qui ne sont pas suffisantes pour être détectées en SAT mais suffisantes pour impacter la luminescence. Pour mieux comprendre l'influence du dopage sur l'énergie et l'intensité de PL, nous avons représenté sur la figure 4.19.b l'évolution de l'énergie du pic de PL et l'intensité de PL en fonction de la température de la cellule. La courbe d'énergie de la PL en fonction de l'échantillon montre que cette dernière est relativement stable autour de 1,56 eV et maximale de l'échantillon non dopé (C0) jusque l'échantillon C750 où nous avons détecté une quantité de phosphore de 1,54 at.% uniquement dans les ncSi. Ensuite, nous observons une forte diminution de l'énergie dans les échantillons C775 et C800 où nous avons mesuré une concentration de phosphore de 3,68 et 10,43 at.%. Ce déplacement de la luminescence vers les plus faibles énergies peut s'expliquer par l'augmentation de la taille moyenne des ncSi et en particulier par la présence de ncSi très volumineux comme nous l'avons mis en évidence précédemment.

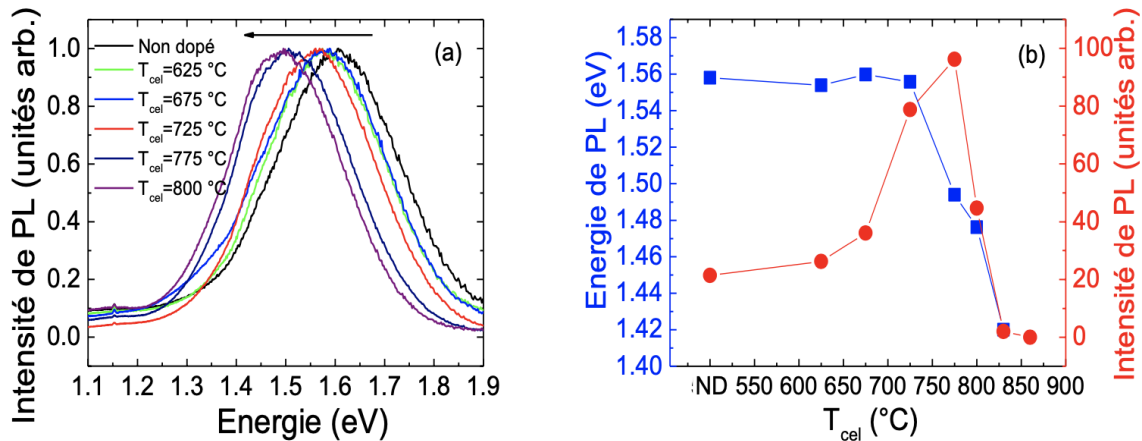


Figure 4.19 : Spectres de photoluminescence normalisés mesurés à 300K sur les échantillons multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ dopés au phosphore de la série C (a) et courbes de l'énergie (bleu) et de l'intensité (rouge) maximales de photoluminescence en fonction de la température de cellule de GaP utilisée lors de l'élaboration (b). Tiré de [184].

L'intensité de luminescence est quant à elle de 25 u.a. dans l'échantillon non dopé C0 puis augmente progressivement jusqu'à atteindre son maximum dans l'échantillon C775 avant de diminuer drastiquement dans l'échantillon C800. Ce phénomène, déjà observé auparavant dans des systèmes de multicouches dopés par Mimura et al. [55], Hao et al. [197,198] ou encore Li et al. [199] s'explique par l'accroissement de la quantité de dopant introduite au cœur des nanocristaux. Cependant, cette augmentation, lorsqu'elle atteint un maximum, s'accompagne également d'une augmentation du nombre de porteurs de charges, à l'origine du processus de recombinaisons par effet Auger ayant pour conséquence une diminution voire une extinction du signal de luminescence [52,57,197–203].

2. Influence de l'épaisseur de la couche de $\text{SiO}_x : \text{P}$

Nous avons également porter notre intérêt sur l'influence de l'épaisseur de la couche active de $\text{SiO}_x : \text{P}$ sur la croissance des ncSi, la quantité de dopant introduite et donc les conséquences sur les propriétés de ces matériaux.

Les couches minces de cette série (D) ont été élaborées dans les mêmes conditions que la série C au laboratoire IJL de Nancy. La figure 4.20 représente un schéma des caractéristiques de ces échantillons qui sont constitués de 20 bicouches de $\text{SiO}_x : \text{P}$ de 10 nm et de $\text{SiO}_2 : \text{P}$ de 6

nm déposés sur une couche 20 nm de SiO₂ sur un wafer de silicium monocristallin (001). Afin d'assurer la croissance des ncSi et la diffusion des dopants, les échantillons de la série D ont été recuits à 1100°C pendant 15 minutes sous une atmosphère inerte N₂.

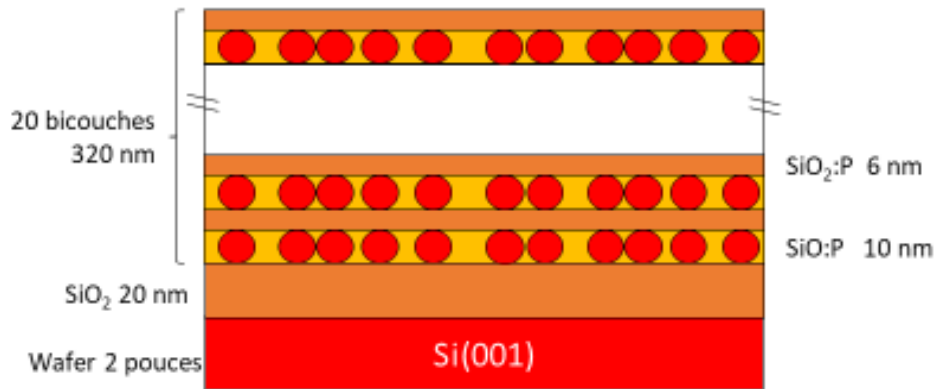


Figure 4.20 : Schéma représentant la structure des échantillons de la série D.

Le but est d'identifier l'influence des caractéristiques d'élaboration sur la nanostructure de nos échantillons et sur l'introduction des impuretés puis de corrélérer cela avec leurs propriétés optiques. Pour ce faire, nous avons utilisé la même approche que précédemment pour la série C. Nous avons étudié la composition, la position des dopants ainsi que la quantité introduite dans les nanocristaux, la taille et la distribution des ncSi ainsi que la photoluminescence de nos trois échantillons de la série D. Les températures de cellule des échantillons ainsi que leur nomenclature sont répertoriées dans la table 4.2.

Échantillon	Température de cellule (°C)	Estimation concentration P (at.%) (IJL)
D780	780	0,7
D800	800	1,1
D820	820	1,9

Table 4.2 : Tableau récapitulatif des températures de cellule des échantillons de la série D.

2.1 Caractérisation structurale des échantillons de la série D

2.1.1 Cas de l'échantillon D780

La figure 4.21.a représente la distribution spatiale en trois dimensions des atomes de silicium, d'oxygène et de phosphore dans le volume analysé en sonde atomique tomographique de l'échantillon D780. Les distributions atomiques du silicium et de l'oxygène montrent la présence de l'alternance des couches ainsi que la présence de nanocristaux de silicium localisés dans les couches de SiO_x. La distribution spatiale des atomes de phosphore atteste de la présence de regroupement du dopant aux mêmes positions que les ncSi. Les profils de concentration des trois espèces, présentés sur la figure 4.21.b sont calculés le long du volume analysé. Ils mettent en évidence la présence de 12 bicouches d'épaisseur moyenne de 15 nm ainsi que la présence de pics attestant de fortes concentrations de phosphore dans les couches de SiO_x. Les compositions issues de ces analyses sont reportées en annexe 2. Ainsi, la quantité de dopant mesurée dans les couches de SiO_x du volume analysé, est de $1,18 \pm 0,11$ at.% ainsi qu'un excès de silicium de 8,6 at. %.

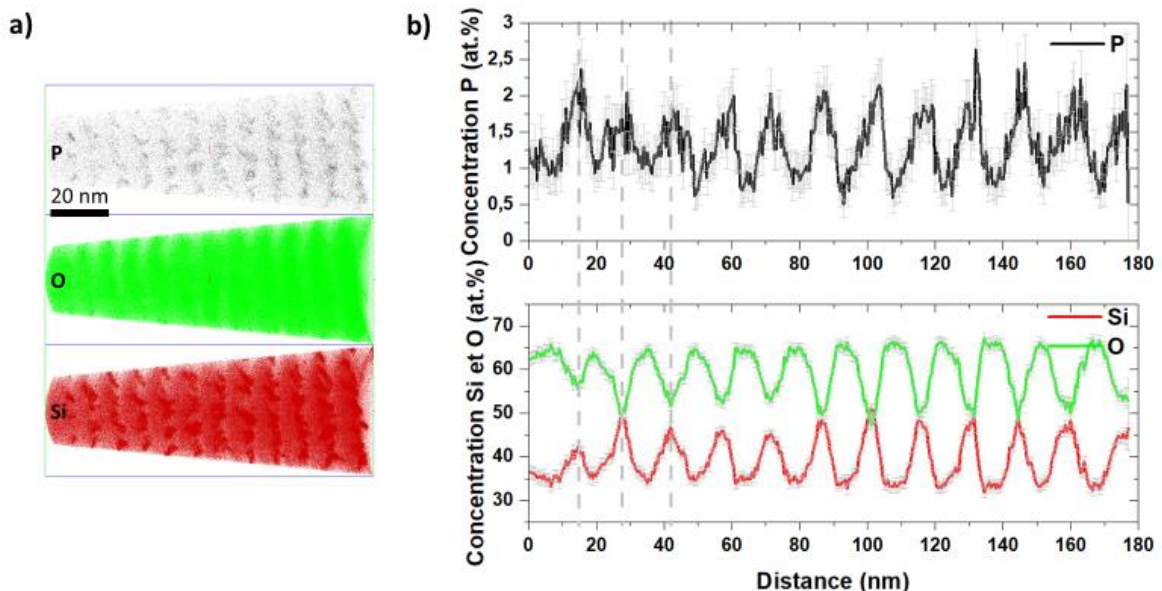


Figure 4.21 : Cartographie 3D des atomes de silicium, d'oxygène et de phosphore (a) et profil de composition correspondant calculé dans le volume (b) à partir des résultats obtenus de l'analyse en sonde atomique tomographique de l'échantillon D780. Le volume analysé a pour dimensions $37 \times 36 \times 182 \text{ nm}^3$.

Afin de comprendre plus précisément la répartition des atomes de phosphore entre les couches de SiO_x et de SiO_2 , nous présentons deux spectres de masses issus d'une section de volume d'une épaisseur de 5 nm chacune. La figure 4.22 présente ces spectres de masse centrés sur le pic que nous attribuons au ^{31}P . Sur le spectre de masse de la couche SiO_x (figure 4.22.a), nous pouvons distinguer un pic correspondant à la présence de phosphore. En revanche, dans le spectre de masse de SiO_2 , nous ne distinguons pas clairement de pic de phosphore. Les atomes de phosphore représentés dans les couches de SiO_2 (figure 4.21.a) correspondent principalement à du bruit. Cela nous permet de mettre en évidence que le P initialement introduit dans les couches de SiO_2 a diffusé pendant le recuit vers les couches de SiO_x et les ncSi.

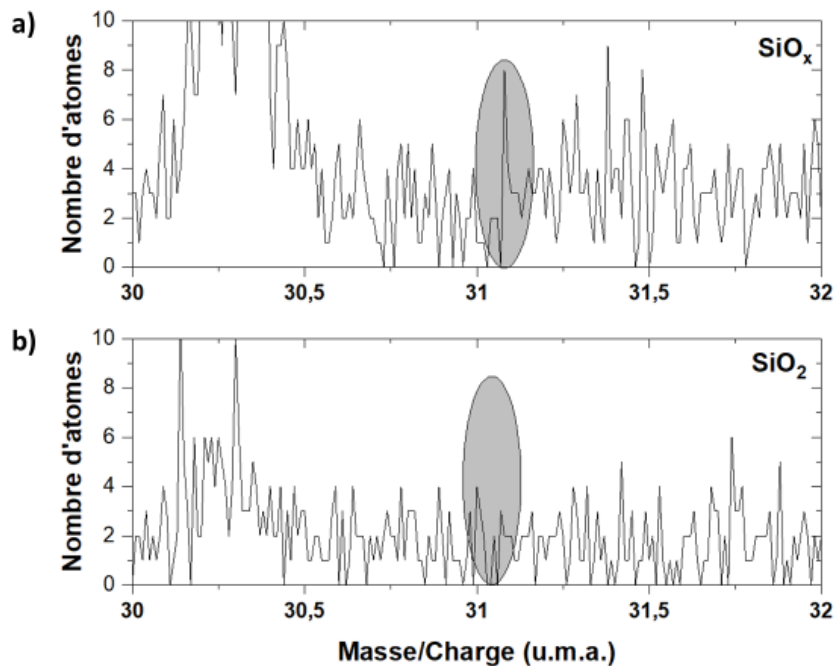


Figure 4.22 : Spectres de masse des couches de SiO_2 et SiO_x (b) obtenus à partir du volume analysé en SAT de l'échantillon D780.

Comme précédemment, afin d'identifier la localisation précise des atomes de P vis-à-vis des ncSi, nous avons dans un premier temps effectué une coupe transversale d'une épaisseur de 2 nm à travers une couche de ncSi puis nous avons effectué un profil d'érosion sur l'ensemble des nanoparticules de Si détectées dans le volume. Ces traitements sont présentés sur les figures 4.23.a et 4.23.b. La coupe présentée sur la figure 4.23.a nous permet dans un premier temps de démontrer sans ambiguïté que les atomes de phosphore sont principalement situés à

l'intérieur des ncSi. L'évolution de la concentration en phosphore obtenue à partir du profil d'érosion de la figure 4.23.b nous permet de confirmer ce que nous avons observé précédemment à partir des cartographies. Les analyses individuelles des ncSi nous ont permis de déterminer que la concentration moyenne de P dans les ncSi est de $4,43 \pm 0,82$ at.%. Nous observons également qu'à l'interface entre les ncSi et la matrice, il existe une légère surconcentration en P. Par ailleurs, le profil d'érosion et les mesures de concentration réalisées dans la matrice attestent de la présence de $0,95 \pm 0,10$ at.% de P localisé dans la matrice. Cette quantité est en adéquation avec ce que nous avons également mesuré dans la matrice des couches SiO_x des échantillons C775 et C800 où nous avons respectivement mesuré environ 1,01 et 0,92 at.%.

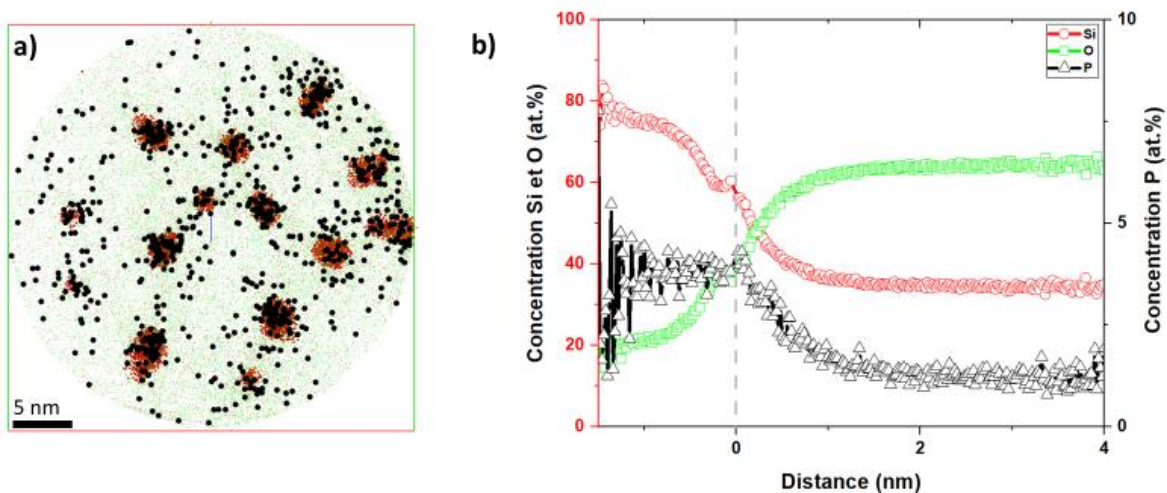


Figure 4.23 : Cartographie 3D de la distribution atomique des ncSi (en rouge), de l'oxygène (en vert) et du phosphore (en noir) d'une coupe transversale de dimensions $35 \times 35 \times 2 \text{ nm}^3$ (a) et profil d'érosion de l'ensemble des ncSi (b) obtenus à partir de l'analyse en sonde atomique tomographique de l'échantillon D780.

La figure 4.24 représente la distribution de diamètre de l'ensemble des 158 particules de Si présentes dans cette analyse. Nous mesurons un diamètre moyen des ncSi est de $4,3 \pm 1,3$ nm. Le diamètre des ncSi varie de 1,8 à 7,5 nm avec une dispersion classique de type Gaussienne centrée sur la tranche 4-5 nm.

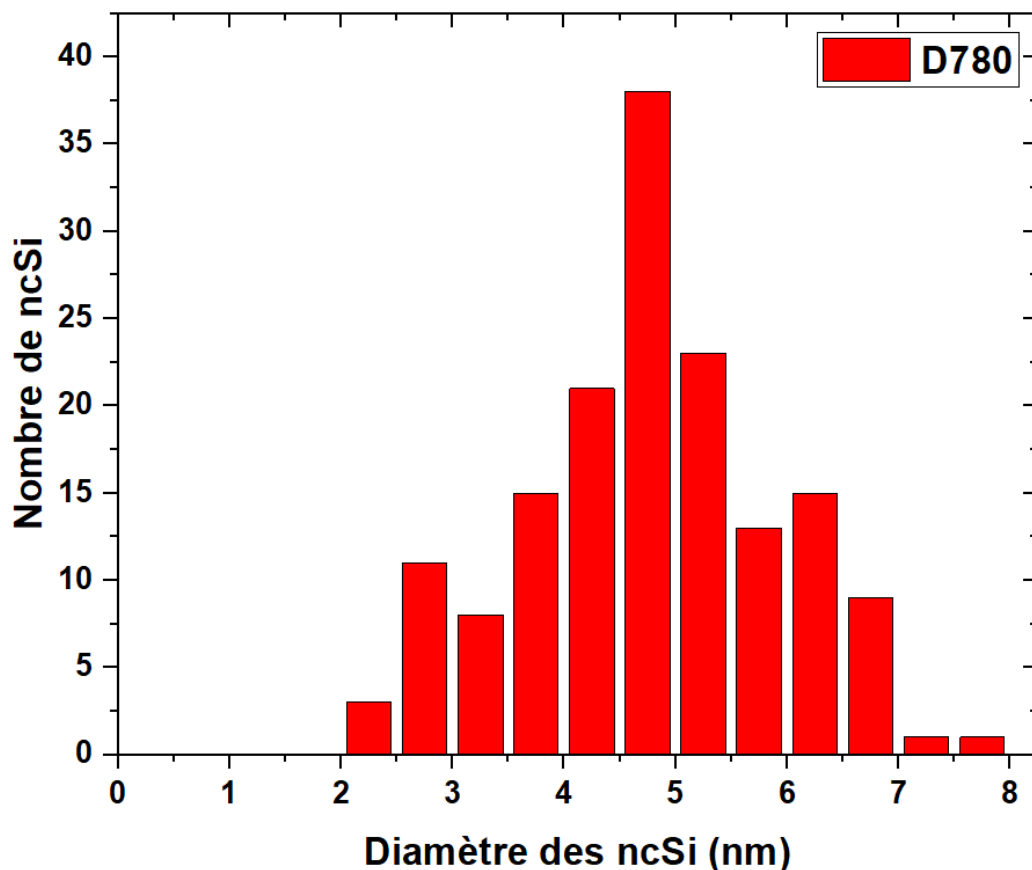


Figure 4.24 : Distribution de diamètre des ncSi de l'échantillon D780.

Nous avons représenté sur la figure 4.25.a la concentration moyenne en P ainsi que le diamètre moyen des ncSi mesurés dans les couches de $\text{SiO}_x:\text{P}$ en fonction de la profondeur d'analyse. Nous remarquons que la concentration en dopant et le diamètre moyen sont relativement stables le long du volume d'analyse. Nous avons reporté sur le graphique 4.25.b les concentrations en phosphore mesurées dans tous les ncSi observés dans cet échantillon en fonction de leur diamètre afin de comprendre le lien entre ces deux paramètres. Nous observons que les plus petits nanocristaux peuvent avoir une quantité de dopant plus importante pouvant aller jusqu'à environ 14 at.% de phosphore. Par ailleurs, nous pouvons voir qu'à mesure que le diamètre des ncSi augmente, la concentration en P tend vers une valeur d'équilibre qui se situe autour de 4 at.% de phosphore. Il est à noter que nous retrouvons la même allure que celle observée dans le cas de la série C.

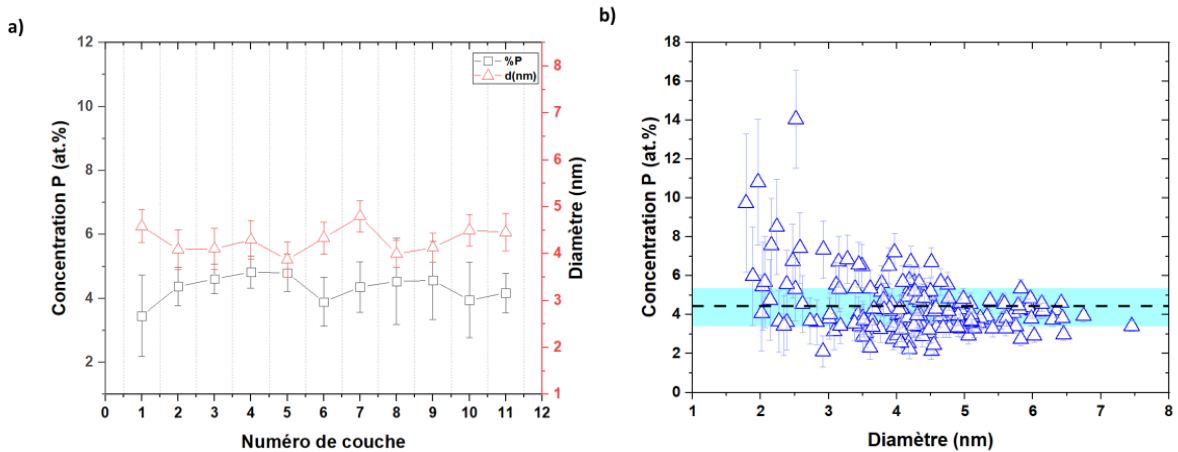


Figure 4.25 : (a) Concentration en P et diamètre moyen des ncSi par couche de SiO_x . (b) Concentration en phosphore de chaque ncSi en fonction de son diamètre mesuré à partir de l'analyse en SAT de l'échantillon D780.

2.1.2 Cas des échantillons D800 et D820

Les figures 4.26.a et 4.26.b représentent les cartographies 3D de la distribution spatiale des atomes de silicium, d'oxygène et de phosphore respectivement dans les échantillons D800 et D820. Ces cartographies nous permettent de distinguer sans aucune ambiguïté, la présence de nanocristaux de silicium ainsi que des atomes de phosphore au cœur.

Dans l'échantillon D800, nous avons mesuré la composition globale des couches de SiO_x suivante : $35,3 \pm 1,6$ at.% de silicium, $60,4 \pm 1,6$ at.% d'oxygène et $4,3 \pm 0,6$ at.% de phosphore. Cette composition correspond à un excès de silicium de 5,1 at.%. La quantité moyenne de dopant introduite dans les ncSi est estimée à $6,9 \pm 0,8$ at.% de phosphore pour un diamètre moyen de ncSi de $5,3 \pm 0,9$ nm. Nous pouvons remarquer sur la figure 4.26.a que certains ncSi ne sont pas complets dans notre volume d'analyse, ce qui implique une sous-estimation de leur diamètre. Notons que cela implique également une sous-estimation de la quantité de silicium en excès. Cela s'explique par la croissance de ncSi plus gros lié à l'épaisseur plus importante de la couche de SiO_x . Ce point sera discuté par la suite au regard d'analyses de MET.

Dans le cas de l'échantillon D820, nous observons le même phénomène avec une sous-estimation de l'excès de silicium que nous avons évalué à 6,2 at.%. Par ailleurs, nous estimons la quantité de phosphore introduite à $12,7 \pm 1,3$ at.% et le diamètre moyen à $6,3 \pm$

1,4 nm. Notons que pour ces 2 échantillons, comme il sera discuté par la suite, il existe une très grande dispersion en taille des ncSi.

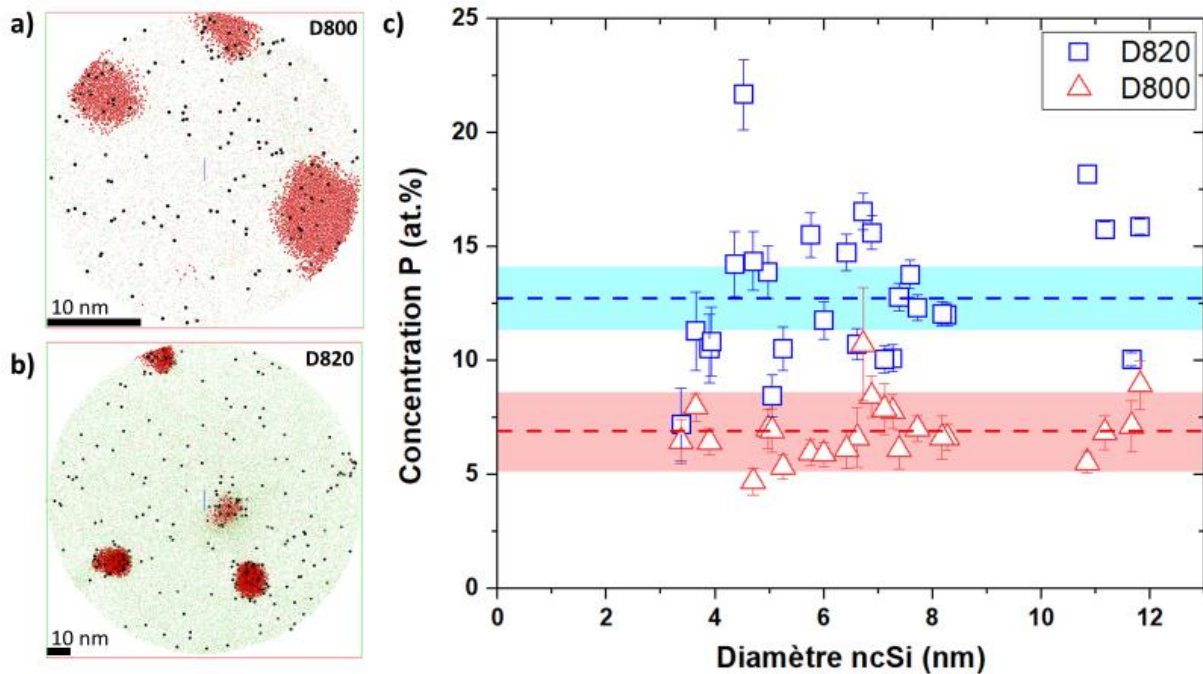


Figure 4.26 : Cartographies 3D de coupes transversales obtenues à partir de la distribution spatiale des atomes de silicium (en rouge), d'oxygène (en vert) et de phosphore (en noir) des analyses en SAT des échantillons D800 (a) et D820 (b). Graphique de la concentration en phosphore en fonction du diamètre des ncSi des échantillons D800 et D820.

La figure 4.26.c représente la concentration en phosphore de chaque ncSi en fonction de leur diamètre, dans les échantillons D800 et D820. Il est assez difficile de conclure sur une évolution ou non de la concentration de P en fonction du diamètre dans la mesure où il est difficile d'obtenir des ncSi complets dans les volumes d'analyses. Cependant nous observons que la concentration de P varie de quelques % autour d'une valeur moyenne d'environ 7%at pour D800 et de 13% pour D820. Nous retrouvons la même dispersion que celle obtenue dans le cas de l'échantillon D780, ou dans des systèmes semblables [73,204].

La figure 4.27 présente les cartographies EELS de la silice (contraste bleu) ainsi que des atomes de silicium (contraste rouge) et de phosphore (contraste vert) des échantillons D780 et D820. Ces cartographies ont été effectuées à l'IJL de Nancy.

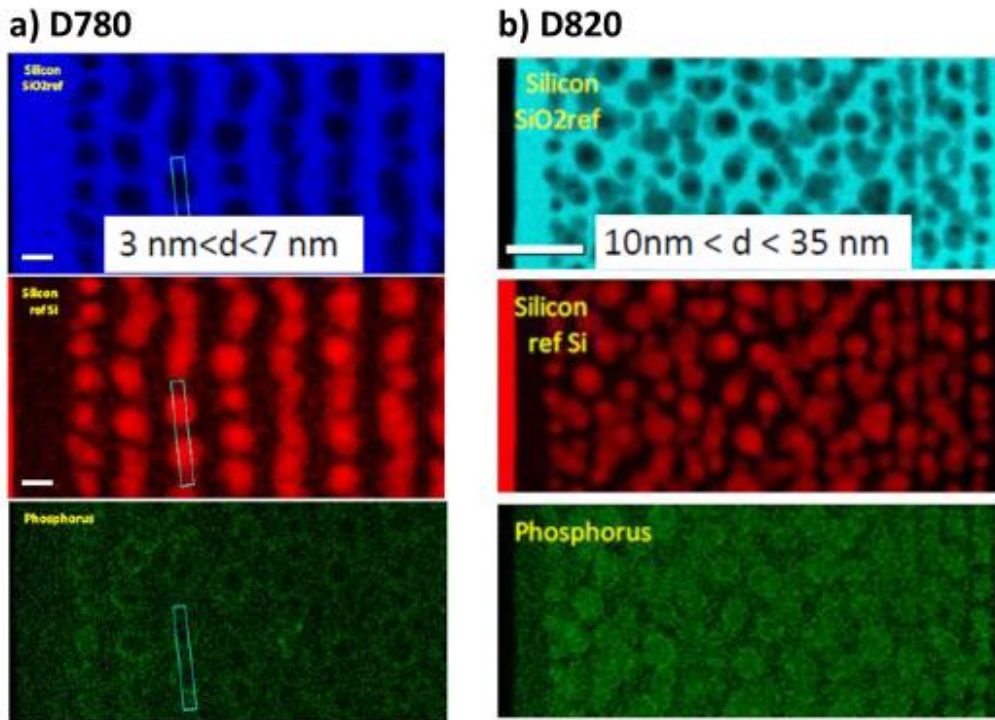


Figure 4.27 : Cartographies EELS des atomes de silicium et de phosphore dans les échantillons D780 et D820.

Nous pouvons voir sur la figure 4.27.a que l'alternance des couches de SiO_x et de SiO_2 est toujours conservée après le recuit et que les ncSi se forment, comme attendu, dans les couches de silice enrichie en silicium. D'après ces mesures, le diamètre des ncSi est compris entre 3 et 7 nm, ce qui est cohérent avec nos observations de SAT où la majorité des ncSi sont bien situés dans cet intervalle. La figure 4.27.b, qui concerne l'échantillon D820, montre que la structure multicouche ne subsiste que pour les quatre premières couches proches du substrat. Dans ce cas, les ncSi ont des diamètres compris entre 10 et 15 nm. Au-delà, la périodicité de l'empilement est perdue et il a été observé la présence de ncSi de diamètres élevés (jusqu'à 35 nm) distribués de manière homogène dans le reste du volume.

Dans le cas de nos analyses en SAT, nous n'avons pas observé d'alignement des couches. Nos analyses se situent donc potentiellement dans une zone où la structure multicouche est perdue mais sans pouvoir localiser avec précision les zones analysées.

Ces analyses nous permettent d'expliquer en partie nos observations de SAT sur l'échantillon D820 pour lesquelles nous avons probablement analysé en majorité la zone la plus proche du substrat contenant les ncSi de plus petit diamètre.

De plus, les paramètres des couches sont identiques entre les échantillons D780 et D820 alors que la nanostructure finale est très différente. Seule la concentration de P introduite change. Nous expliquons ce phénomène par l'effet du phosphore sur la diffusion du Si dans SiO_x et SiO_2 . En effet, la perte de la structure en couche traduit une diminution du rôle de barrière de diffusion des couches de SiO_2 . Cela peut résulter de deux effets : i) l'augmentation du coefficient de diffusion du Si en présence du P, et d'autant plus que la quantité de P est élevée dans les couches de SiO_x , et ii) une augmentation de la diffusion des espèces dans les couches de SiO_2 (souvent appelé ramollissement de la silice). Ces deux effets qui peuvent expliquer une augmentation de la diffusion apparente du silicium permettent d'expliquer les particules plus grosse et la perte de la structure en couche, de manière similaire à ce que nous avons montré dans la série C précédemment.

Les analyses EELS nous permettent également de discuter de la localisation du P. En comparant les cartographies du silicium et du phosphore (figures 4.27.a et 4.27.b), nous remarquons que dans le cas de l'échantillon D780, il y a une concentration plus importante d'impuretés en périphérie des ncSi contrairement à l'échantillon D820 où la distribution du P semble plus homogène. Ce résultat est cohérent avec le profil d'érosion présenté précédemment sur la figure 4.23.b où nous avons mis en évidence une surconcentration de P à l'interface ncSi/ SiO_2 . Cette augmentation de la concentration à l'interface, déjà observée dans le cas de dopage au bore [73], peut également être due à une limite de solubilité du phosphore dans les ncSi déjà atteinte au cours du processus d'élaboration, imposant ainsi aux autres impuretés leur positionnement à l'interface. En effet, cette hypothèse concorde avec ce que nous avons observé précédemment, à savoir une concentration limite autour de 4 at.% de phosphore lorsque le diamètre des ncSi dépasse 5 nm.

La figure 4.28.a présente la concentration en phosphore dans les ncSi et le coefficient de diffusion en fonction de la température de cellule. Nous pouvons voir que plus la température augmente, plus la quantité de dopant introduite augmente. En parallèle, nous observons la même tendance concernant le coefficient de diffusion. En effet, comme nous l'avons remarqué dans le cas des échantillons dopés de la série C, nous pouvons voir que l'introduction de phosphore a un effet sur la diffusion du silicium. Ainsi, plus la concentration en dopant augmente, plus la diffusion du silicium augmente.

Par ailleurs, ce phénomène a déjà été démontré, notamment dans la thèse de Rémi Demoulin où il a montré que le coefficient de diffusion du Si est plus élevé en présence de P (avec 0,6 at. % dans son cas) que sans dopant ou en présence d'As [73,204]. Nous retrouvons ce mécanisme qui est amplifié dans notre cas par la forte concentration de P introduite initialement dans l'échantillon D820.

Nous n'avons pas pu déterminer avec précision quel serait le coefficient de diffusion du Si pour les échantillons de la série D800 et D820 dans la mesure où il est quasi-impossible d'obtenir des particules entières dans nos volumes de SAT et donc d'avoir la valeur précise des diamètres.

Dans le cas de l'échantillon D780, nous l'avons calculé à $D_{Si} = 2,51 \cdot 10^{-16} \pm 1,81 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$. Pour les échantillons D800 et D820, en utilisant nos analyses, nous pouvons sous-estimer ce coefficient en prenant en compte les particules détectés même incomplètes. Nous avons obtenu respectivement $3,95 \cdot 10^{-16} \pm 1,48 \cdot 10^{-16}$ et $5,45 \cdot 10^{-16} \pm 2,81 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$.

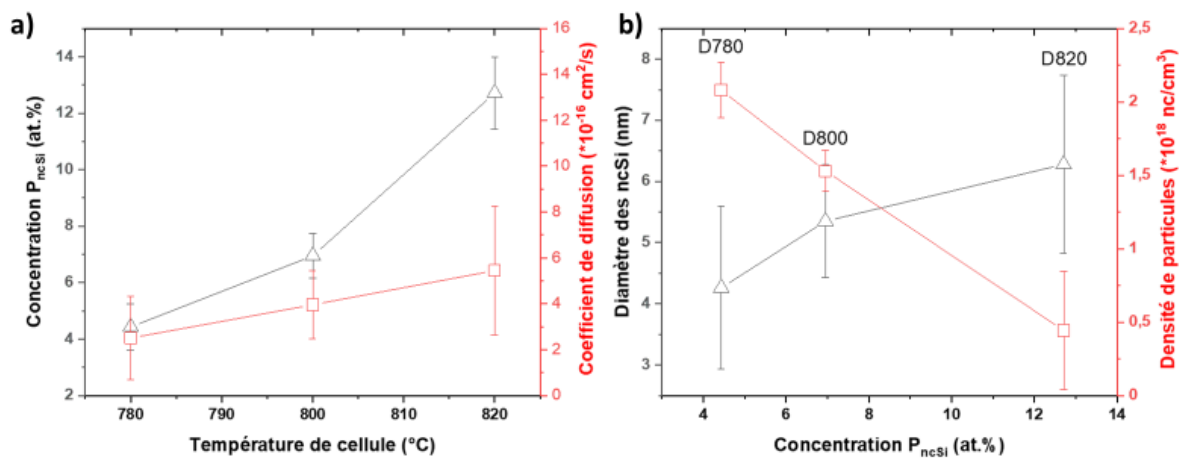


Figure 4.28 : (a) Concentration en P dans les ncSi et coefficient de diffusion du Si en fonction de la température de cellule. (b) Diamètre moyen et densité des ncSi en fonction de leur concentration en P dans les échantillons de la série D.

Par ailleurs, l'étude du diamètre moyen des ncSi et de la densité des particules en fonction de leur concentration en dopant, présentée sur la figure 4.28.b nous permet également de conclure de la dépendance de ces paramètres entre eux. En effet, comme nous l'avons déjà observé dans le cas de la série C, nous pouvons voir que plus la concentration P_{ncSi} augmente, plus le diamètre augmente et par conséquent plus la densité diminue. Notons tout de même

que comme pour le D_{Si} , nos estimations concernant les échantillons D800 et D820 sont sous-estimés.

La modification des épaisseurs des couches (principalement celle de SiO_x) et la température de cellule de GaP influent significativement sur i) la croissance des ncSi et ii) la quantité de P introduite.

2.2 Caractérisation optique des échantillons de la série D

Nous avons vu précédemment que le changement des caractéristiques lors de l'élaboration des échantillons n'est pas sans conséquence sur la nanostructuration. Nous allons voir à présent les effets sur les propriétés optiques.

Les spectres d'absorbance des échantillons D780, D800 et D820 sont présentés sur la figure 4.29. Ils ont été réalisés au laboratoire IJL de Nancy sur une plage d'absorption de nombre d'onde compris entre 500 et 7000 cm^{-1} , correspondant donc à l'absorption dans le domaine de l'infrarouge. Dans les trois échantillons, nous observons, sur la figure 4.29.a, des bandes à 500, 800 et 1000 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques des balancements et elongations des liaisons Si-O-Si très présents dans les échantillons de type SiO_x . Toutefois, nous observons sur la figure 4.29.a que les spectres d'absorbance de ces échantillons présentent des différences. En effet, les émissions observées autour de 2050 cm^{-1} , uniquement dans les échantillons D800 et D820 semblent être caractéristiques des plasmons de surface localisés. En effet, nous avons vu dans le chapitre 1 que ce phénomène se caractérise par l'oscillation collective des électrons. Nous pouvons donc penser ici que nous avons augmenté sensiblement le nombre de porteurs de charges et que ceux-ci sont tous ou presque activés. Notons également que cette oscillation, bien que présente, n'est pas significative car très faible dans l'échantillon D780 mais qu'elle s'accompagne également d'un groupement de deux pics à 2350 cm^{-1} dont l'intensité est plus importante dans l'échantillon D800 que dans l'échantillon D780. La présence de ces doublets de pics peut être attribuée aux liaisons C-O. En effet, des analyses complémentaires ont montré que ce sont des artefacts dû à l'atmosphère de la chambre d'analyse et qu'il ne sont donc pas liés à des émissions de nos échantillons.

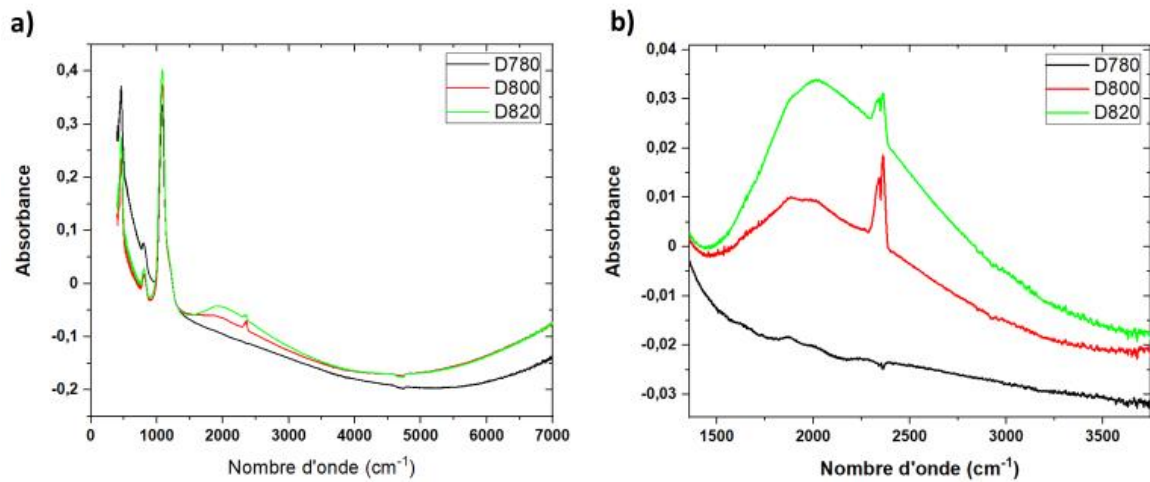


Figure 4.29 : Spectres d'absorption infrarouge des échantillons D780, D800 et D820.

Ces résultats montrent que même si les paramètres d'élaboration des échantillons D800 et D820 ont eu un effet néfaste sur la nanostructuration attendue cela nous a finalement permis d'obtenir de meilleures propriétés optiques. En effet, nous avons vu précédemment que ces échantillons n'ont pas de structure en multicouches bien définies induisant une perte du contrôle de la croissance des ncSi.

3. Conclusion

Les études que nous avons réalisées pour déterminer précisément les mécanismes de dopage de nanocristaux de silicium nous ont permis d'apporter un éclairage sur la corrélation entre les propriétés optiques et la nanostructuration des échantillons. En effet, nos analyses à l'échelle atomique nous ont permis d'identifier clairement l'influence de la concentration d'impuretés de P sur les mécanismes de croissances et le contrôle de la taille de ncSi. La forte augmentation du coefficient de diffusion du Si en fonction de la concentration en P est un paramètre clé pour la maîtrise de la taille des ncSi qui conditionne le choix des épaisseurs des barrières de diffusion. Parallèlement, nous avons mis en évidence le lien entre la concentration initiale d'impuretés et la concentration incorporée dans les ncSi selon le choix

des paramètres d'élaboration. Ces analyses individuelles des nanocristaux de Si ont permis de comprendre plus finement l'évolution des propriétés optiques.

Par ailleurs, l'augmentation de l'épaisseur de la couche active de SiO_x a non seulement permis d'augmenter la taille moyenne des nanocristaux et de suivre la quantité de P admissible en fonction de la taille. Ces ncSi totalement dispersés dans l'échantillon et dont la taille peut aller jusqu'à plusieurs dizaines de nm, ne présentent pas une concentration en phosphore plus importante. En effet, nos analyses semblent montrer qu'à partir d'une taille autour de 4 à 5 nm, une concentration moyenne s'établit et empêche d'incorporer plus de phosphore. Il apparaît donc que la maîtrise complète de la distribution de diamètre des ncSi et de la quantité de P introduite (sous forme d'impureté ou de dopant) est un problème complexe. Les différents paramètres influent conjointement sur la nanostructuration finale et les propriétés optiques.

Conclusion et Perspectives

Ce travail de thèse s'est inscrit dans le cadre de l'étude de propriétés structurales de couches minces dopées et de leur corrélation avec les propriétés optoélectriques. En effet, l'augmentation et le perfectionnement des propriétés optiques et électriques des matériaux dopés dans une matrice de silice passent par l'étude et la compréhension des mécanismes qui ont lieu à l'échelle nanométrique sur la structuration en lien avec les paramètres d'élaboration et leur influence sur les propriétés.

L'objectif de ce travail était dans un premier temps de caractériser la nanostructuration et les propriétés optiques de couches minces de silice fortement dopées à l'erbium et ayant subi différents traitements thermiques puis dans un second temps de caractériser l'influence des différents paramètres sur la nanostructuration et les propriétés électriques de multicouches de silice dopées au phosphore.

Pour la première étude, deux séries de couches minces dopées à l'erbium ont été élaborées par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence au laboratoire CIMAP à Caen. Ces deux séries présentaient des paramètres d'élaboration différents ayant conduit à deux taux de dopage différents. Pour chaque série, un échantillon témoin a été gardé tandis que deux autres ont subi un traitement thermique classique ou rapide, c'est-à-dire à 1000°C pendant 4h ou 1200°C pendant 30s. La caractérisation structurale a été effectuée en combinant les données obtenues en sonde atomique tomographique et en microscopie électronique en transmission. Ces analyses ont permis de mettre en évidence, dans les échantillons, une en deux phases distinctes suite aux recuits. Ainsi, dans tous les échantillons recuits, nous observons une phase pauvre en erbium que nous avons attribuée à la phase stable SiO_2 et une phase riche en erbium que nous avons sans ambiguïté attribuée au silicate d'erbium $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Les dimensions de ces phases diffèrent en fonction du type de recuit. En effet, le silicate présente une épaisseur de 2 à 4 nm avec une structure en nid d'abeille dans les deux échantillons recuits par la méthode classique (A2 et B2). Or, lors de l'analyse de l'état de départ à partir des échantillons non recuits, nous avons remarqué qu'ils présentaient une certaine inhomogénéité acquise lors de l'élaboration en raison de la température du substrat qui favorise la migration et le regroupement des atomes. Cet état de départ peut donc être à l'origine de la structure atypique

colonnaire et en forme de réseau interconnecté que nous avons observé. Dans le cas des échantillons recuits par la méthode rapide, les dimensions de la phase silicate étaient de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Là encore, nous avons observé le même type de réseau interconnecté. Cependant, même si la chimie des phases est la même dans tous les cas, les échantillons recuits par CTA ne présentent pas de cristallisation contrairement aux échantillons recuits par RTA. Ainsi, la nature amorphe de ces échantillons peut être due aux dimensions qui n'ont pas permis à la phase silicate de cristalliser. En revanche, alors que les deux échantillons recuits par RTA présentent des phases silicates d'erbium cristallisées, des études approfondies de leurs structures en MET nous ont permis de démontrer qu'ils ont des arrangements cristallographiques différents. D'après la littérature, nos échantillons peuvent cristalliser sous différentes structures, à savoir monoclinique, tétragonal ou encore hexagonal. En ce qui concerne l'échantillon B3, nous pouvons affirmer que ce dernier présente une structuration homogène de type C- $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ c'est-à-dire de type monoclinique. En revanche, l'échantillon A3 semble présenter différentes structures cristallographiques, à savoir de type triclinique, hexagonale et hydroxyapatite. En effet nos différentes analyses nous ont permis de rapprocher nos résultats de plusieurs structures dont les paramètres de maille très proches semblent indiquer un point de transition entre différents arrangements cristallographiques. Ainsi, la cristallisation dans ces différentes phases a pour conséquence de nouvelles émissions de luminescence que ce soit dans le domaine de l'ultraviolet ou de l'infrarouge. En effet, les propriétés optiques étudiées à partir des spectres de photoluminescence mesurés au CIMAP ont montrés que les émissions des échantillons recuits par RTA présentent une intensité nettement plus forte que les autres échantillons. Nos analyses en cathodoluminescence ont montré que les échantillons non recuits ont une émission large, de faible intensité et peu définie, ce qui correspond à ce que l'on retrouve typiquement dans le cas des échantillons amorphes. Cependant, en ce qui concerne les échantillons recuits, alors qu'ils présentent des dimensions de phase silicate et des environnements cristallins différents, nous avons montré qu'ils présentent tous des spectres de luminescence similaires qui correspondent aux transitions électroniques des ions Er^{3+} . Ce phénomène est dû au fait que les ions erbium sont optiquement actifs dans la phase silicate, qu'elle soit cristallisée ou non. En revanche, nous avons mis en évidence la présence de pics multiples, fins et définis dans les émissions des échantillons recuits par RTA, spécifiques à l'éclatement des niveaux d'énergie dû à la cristallisation du silicate d'erbium $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Dans la seconde étude, nous avons étudié les caractéristiques structurales et optiques de multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ dopées au phosphore, élaborées par évaporation sous ultravide à l'IJL de Nancy. Cette étude a porté sur l'analyse de deux séries d'échantillons dont les paramètres d'élaboration ont conduit à des tailles de couches différentes. Ces échantillons ont tous été soumis à un traitement thermique de recuit afin de permettre la croissance des ncSi. Ainsi, les études en SAT nous ont permis de mettre en évidence un effet du dopage à la fois sur la taille des nanocristaux de silicium et sur les multicouches. En premier lieu, l'étude de l'échantillon témoin de la série C, nous a permis de montrer que nous avons bien une structure en multicouches alternant la silice et les ncSi. Nous avons également confirmé le rôle de barrière de diffusion de la silice et donc le contrôle de la taille des ncSi lors de leur croissance. Par la suite, dans le cas des échantillons dopés de la série C, nous avons mis en évidence la diffusion du dopant au cœur des nanocristaux dans des quantités pouvant atteindre plus de 14 at.% de phosphore. Nous avons également montré que plus les échantillons sont dopés, plus les ncSi ont une taille moyenne importante. En effet, alors que l'échantillon C750 a une quantité de dopant introduite dans l'échantillon qui est inférieure à la limite de détection, la taille moyenne de ces ncSi est de 2,2 nm tandis que dans l'échantillon C775, leur taille moyenne est de 2,5 nm pour une quantité de dopant introduite dans les couches SiO_x de 1,15 at.%. Cependant, nous avons mis en évidence le fait que cette quantité est atteinte pour les plus petits ncSi. En effet, nous avons remarqué que les plus gros ncSi ont une concentration en dopant plus petite que celle des petits ncSi, ce qui suggère que la quantité de phosphore introduite dans ces ncSi atteint une limite d'équilibre. Dès lors, on observe une légère accumulation de dopant à l'interface entre les ncSi et la matrice.

Cependant, l'introduction d'une quantité importante de phosphore dans l'échantillon a également pour effet de ramollir la silice et donc de limiter son effet de barrière de diffusion. Il en résulte une diffusion plus importante des atomes de silicium et donc une taille plus grande des ncSi.

Dans un second temps, l'étude des multicouches de la série D, dont les dimensions étaient de 6/10 nm nous a permis de confirmer que la quantité de phosphore introduite dans les échantillons est directement corrélée à la taille des ncSi. En effet, ici encore nous avons montré que les plus petits ncSi sont ceux qui ont un taux de dopage plus important, pouvant atteindre plus de 20 at.% et que les plus gros ncSi ont atteint un équilibre dont nous évaluons la concentration à environ 4 at.% de phosphore dans le cas de l'échantillon D1 lorsque leur diamètre est supérieur à 4 nm. Comme nous l'avons vu dans la première série, l'augmentation

de la taille des couches a permis d'augmenter la taille des ncSi et donc l'augmentation de la quantité de dopant introduite dans ces dernières. Cependant, lorsque l'échantillon atteint une limite, l'augmentation de l'introduction de dopant a pour effet de ramollir la silice, empêchant ainsi le contrôle de la taille mais également de la disposition des ncSi dans la couche mince. Enfin, la corrélation de nos observations avec les mesures des propriétés optiques effectuées à l'IJL a montré que l'augmentation de l'introduction de dopant a pour effet d'augmenter l'activation des porteurs de charges mais qu'au-delà d'une certaine limite, nous avons une augmentation de l'effet Auger qui a un effet néfaste sur la luminescence des ncSi dopés au phosphore.

Afin de compléter ces travaux, nous pourrions considérer l'étude des échantillons non recuits comme pertinente afin de comparer avec nos résultats et de comprendre l'évolution induite par le recuit. D'autres études ont également montré qu'il y a une interaction lors du codopage n-p, notamment dans le cas du bore et du phosphore. Il peut être intéressant d'utiliser les mêmes paramètres d'élaboration qui ont conduit à l'obtention de multicouches de dimensions 6/10 nm et d'en étudier les effets. Il serait également intéressant de confirmer la limite de quantité de dopant pouvant être introduite dans les ncSi mais également d'étudier l'effet de plus forts dopages sur la matrice. En effet, notre étude sur le dopage à l'erbium nous a montré que l'introduction importante de dopant peut conduire à la formation de deux phases sans présence de ncSi.

Pour finir, l'étude du fort dopage à l'erbium nous a permis de démontrer que les conditions d'élaboration présentées précédemment ont conduit à la formation du silicate d'erbium $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et que lors du recuit par RTA, ce dernier a cristallisé dans différentes configurations selon la quantité de dopant introduite initialement. Afin de comprendre les phénomènes mis en jeu et l'arrangement atomique qui a mené à ces structures, il conviendrait de compléter notre étude en effectuant des recuits CTA à différents temps en allant au-delà de 4h et de les analyser en SAT. Ceci permettrait non seulement de comprendre la formation de la phase interconnectée mais également de savoir si à terme, nous pourrions obtenir les mêmes cristallographies et structures que dans les échantillons recuits par RTA. De même pour ces derniers, un recuit plus court ainsi qu'un recuit plus long permettraient peut-être de lever l'ambiguïté sur une transition entre la phase triclinique et la phase hexagonale. En effet,

l'étude d'autres températures de recuit peut également être intéressante pour compléter la compréhension de l'influence de tous les paramètres sur la nanostructure et donc sur les propriétés optiques puisque ces dernières sont directement corrélées.

Annexe

Annexe 1 – Série C

Échantillon	T _{cell} (°C)	Composition globale (at.%)					Composition des couches SiO _x (at.%)					P _{SiO2} (at.%)	P _{ncsi} (at.%)	P _{matrice SiOx} (at.%)	d _{ncsi} (nm)
		Si	O	P	Excès Si		Si	O	P	Excès Si					
C0	Ambiante	34,93 ± 1,28	65,07 ± 1,28	0	2,39	38,95 ± 0,98	61,05 ± 0,98	0	8,43	0	0	0	2,71 ± 0,29		
C700	700	34,67 ± 0,97	65,19 ± 0,98	< 0,14 ± 0,10	2,07	38,92 ± 0,79	60,99 ± 0,79	< 0,09 ± 0,10	8,43				2,31 ± 0,45		
C725	725	35,04 ± 1,21	64,70 ± 1,21	< 0,15 ± 0,13	2,69	39,08 ± 1,02	60,80 ± 1,03	< 0,12 ± 0,10	8,69				2,12 ± 0,28		
C750	750	34,75 ± 1,24	64,84 ± 1,24	< 0,14 ± 0,16	2,33	37,79 ± 0,96	61,84 ± 0,96	< 0,37 ± 0,12	6,87				2,16 ± 0,56		
C775	775	34,50 ± 0,87	64,47 ± 0,87	1,03 ± 0,18	2,27	38,53 ± 0,59	60,31 ± 0,59	1,15 ± 0,13	8,38	0,45 ± 0,23	3,68 ± 1,46	1,01 ± 0,12	2,53 ± 0,65		
C800	800	34,45 ± 0,94	64,10 ± 0,95	1,45 ± 0,24	2,40	38,10 ± 0,72	60,61 ± 0,72	1,28 ± 0,17	7,80	0,91 ± 0,43	10,43 ± 2,07	0,92 ± 0,14	3,09 ± 0,74		

D_{Si}^* 10^{-16} (cm^2/s)	ρ_{Si}^* 10^{18} (nc/cm^3)
$3,05 \pm 0,69$	$7,44 \pm 0,70$
$2,21 \pm 0,86$	$9,24 \pm 0,83$
$1,86 \pm 0,52$	$6,46 \pm 0,58$
$1,93 \pm 1,13$	$6,78 \pm 0,61$
$2,65 \pm 1,54$	$3,23 \pm 0,29$
$3,96 \pm 2,12$	$3,34 \pm 0,30$

Table a.1 : Tableau récapitulant les données calculées à partir des volumes analysés en SAT sur les échantillons de la série C.

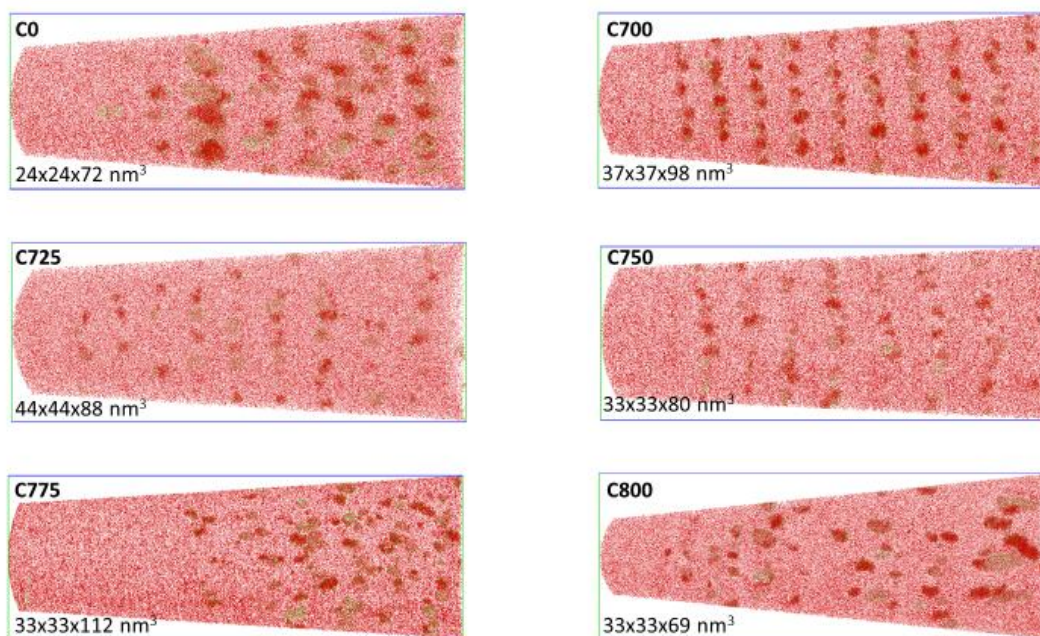


Figure a.1.1 : Reconstruction 3D des atomes de Si des volumes analysés avec mise en évidence des ncSi.

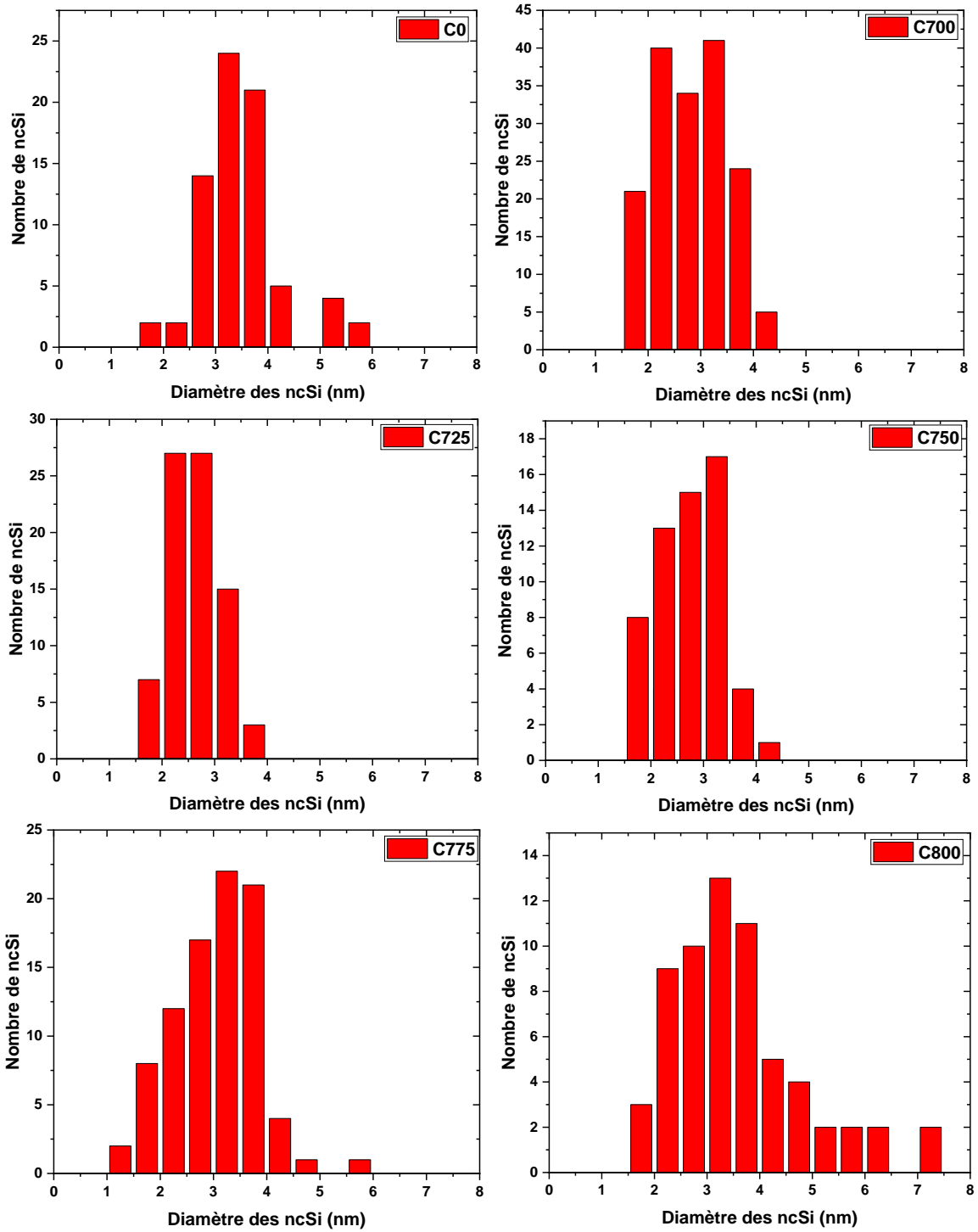


Figure a.1.2 : Distribution du diamètre des ncSi des échantillons C0 à C800.

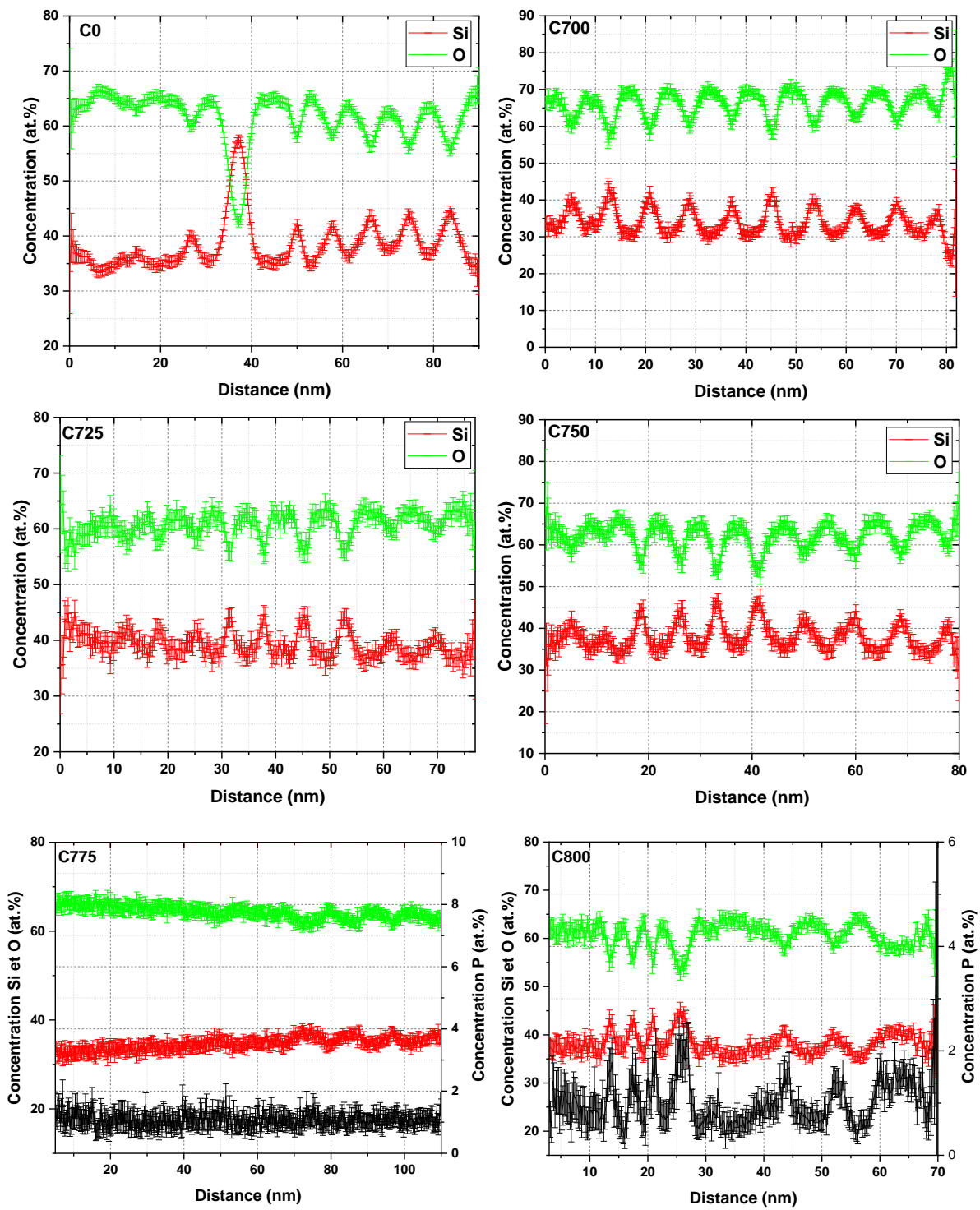


Figure a.1.3 : Profils de concentrations calculés dans les volumes analysés en SAT des échantillons C0 à C800.

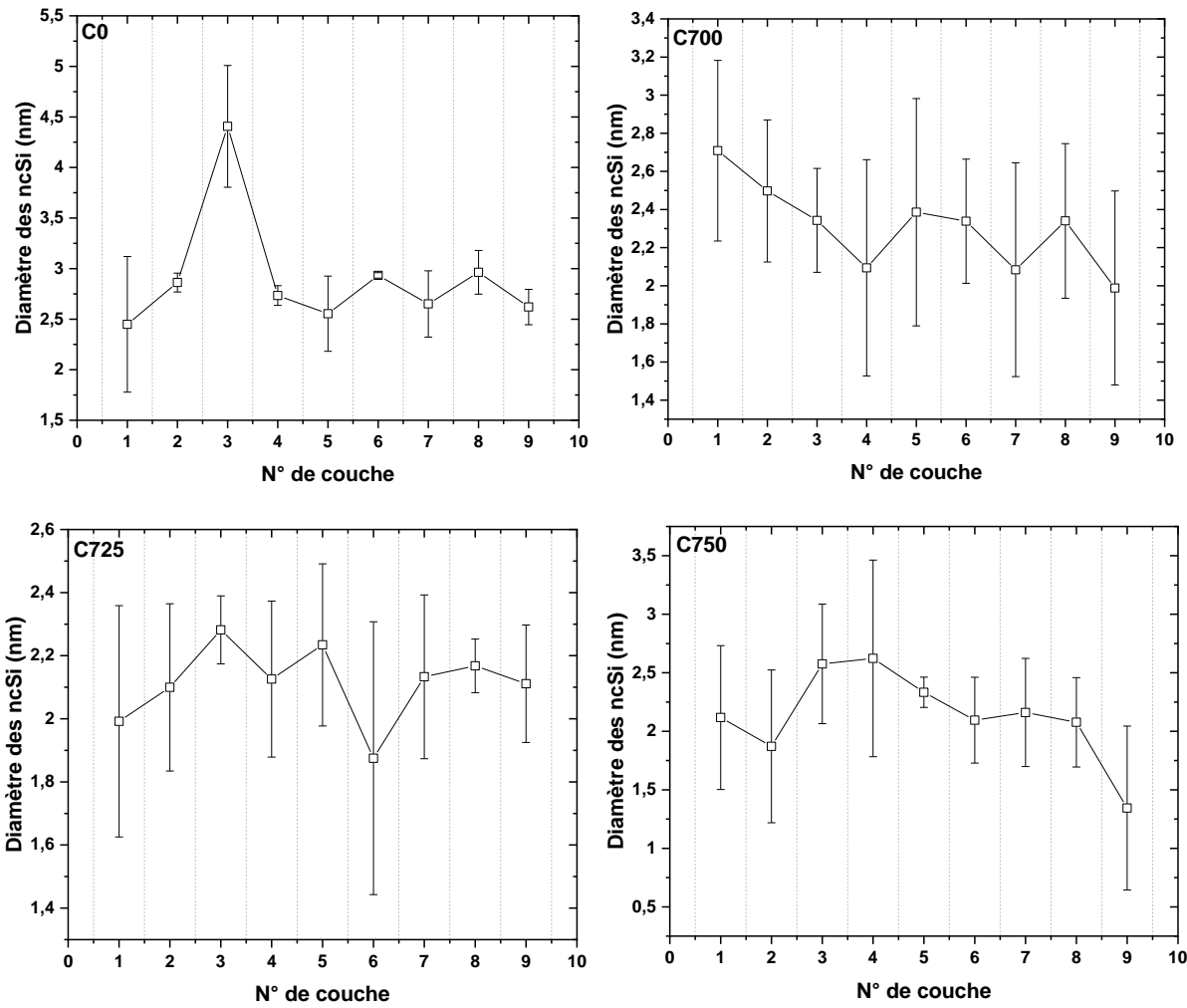


Figure a.1.4 : Diamètre moyen des ncSi par couche dans les volumes analysés des échantillons C0 à C750.

Annexe 2 – Série D

Échantillon	T _{cal} (°C)	Composition des couches SiO _x (at.%)				P _{ncSi} (at.%)	P _{matrice SiO_x} (at.%)	d _{ncSi} (nm)	D _{Si} * 10 ⁻¹⁶ (cm ² /s)	p-10 ¹⁸ (nc/cm ³)
		Si	O	P	Excès Si					
D780	780	38,66 ± 0,48	60,16 ± 0,48	1,18 ± 0,11	8,59	4,43 ± 0,82	0,95 ± 0,10	4,26 ± 1,33	2,51 ± 1,81	2,08 ± 0,19
D800	800	35,27 ± 1,56	60,38 ± 1,59	4,35 ± 0,65	5,07	6,95 ± 0,80	1,17 ± 0,46	5,35 ± 0,92	3,96 ± 1,48	1,53 ± 0,14
D820	820	35,40 ± 1,24	58,43 ± 1,27	6,17 ± 0,60	6,19	12,71 ± 1,27	0,68 ± 0,29	6,28 ± 1,45	5,45 ± 2,81	0,44 ± 0,40

Table a.2 : Tableau récapitulant les données calculées à partir des volumes analysés des échantillons de la série D.

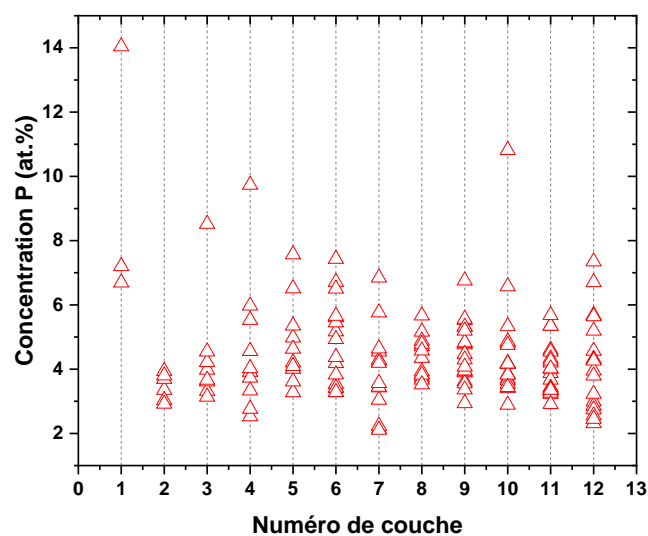


Figure a.2.1 : Concentration en phosphore des ncSi par couche dans le volume analysé de l'échantillon D780.

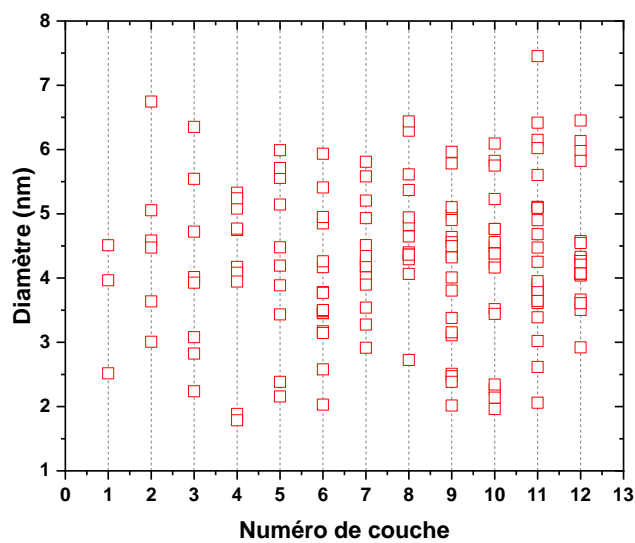


Figure a.2.2 : Diamètre des ncSi par couche dans le volume analysé de l'échantillon D780.

Références

- [1] M.D. Archer, A.J. Nozik, eds., Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion, Imperial College Press ; World Scientific Pub. Co, London : Singapore ; Hackensack, NJ, 2008.
- [2] L.T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1046–1048. <https://doi.org/10.1063/1.103561>.
- [3] L. Pavesi, R. Turan, Silicon nanocrystals: fundamentals, synthesis and applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [4] L. Canham, Gaining light from silicon, *Nature.* 408 (2000) 411–412. <https://doi.org/10.1038/35044156>.
- [5] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux, M. Vergnat, Photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystallites embedded in SiO₂ thin films, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 046105. <https://doi.org/10.1063/1.2034087>.
- [6] P.M. Fauchet, Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon, *J. Lumin.* 70 (1996) 294–309. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(96\)82860-2](https://doi.org/10.1016/0022-2313(96)82860-2).
- [7] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 197–200. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.197>.
- [8] E. Neufeld, S. Wang, R. Apetz, Ch. Buchal, R. Carius, C.W. White, D.K. Thomas, Effect of annealing and H₂ passivation on the photoluminescence of Si nanocrystals in SiO₂, *Thin Solid Films.* 294 (1997) 238–241. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09265-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09265-6).
- [9] A.R. Wilkinson, R.G. Elliman, Maximizing light emission from silicon nanocrystals – The role of hydrogen, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 242 (2006) 303–306. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.08.036>.
- [10] O. Debieu, Optical characterization of luminescent silicon nanocrystals embedded in glass matrices, Jena, 2008.
- [11] D.J. DiMaria, J.R. Kirtley, E.J. Pakulis, D.W. Dong, T.S. Kuan, F.L. Pesavento, T.N. Theis, J.A. Cutro, S.D. Brorson, Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 401–416. <https://doi.org/10.1063/1.333979>.
- [12] L.A. Nesbit, Annealing characteristics of Si-rich SiO₂ films, *Appl. Phys. Lett.* 46 (1985) 38–40. <https://doi.org/10.1063/1.95842>.
- [13] G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. König, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao, D.

Mansfield, Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 6748–6756. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.096>.

[14] X. Liu, D. Shan, Y. Ji, D. Li, W. Li, J. Xu, K. Chen, Improved device performance of Si-based heterojunction solar cells by using phosphorus doped Si nanocrystals embedded in SiC host matrix, *AIP Adv.* 9 (2019) 025213. <https://doi.org/10.1063/1.5088022>.

[15] K. Nomoto, T.C.-J. Yang, A.V. Ceguerra, A. Breen, L. Wu, X. Jia, T. Zhang, B. Puthen-Veetil, Z. Lin, S. Ringer, G. Conibeer, I. Perez-Wurfl, Structural, optical, and electrical properties of silicon nanocrystals fabricated by high silicon content silicon-rich oxide and silicon dioxide bilayers, *Appl. Phys. Express.* 9 (2016) 115001. <https://doi.org/10.7567/APEX.9.115001>.

[16] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E.F. Crabbé, K. Chan, A silicon nanocrystals based memory, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1377–1379. <https://doi.org/10.1063/1.116085>.

[17] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, The structural and luminescence properties of porous silicon, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 909–965. <https://doi.org/10.1063/1.366536>.

[18] M.A. Tischler, R.T. Collins, J.H. Stathis, J.C. Tsang, Luminescence degradation in porous silicon, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 639–641. <https://doi.org/10.1063/1.106578>.

[19] I.M. Chang, S.C. Pan, Y.F. Chen, Light-induced degradation on porous silicon, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 8747–8750. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.8747>.

[20] I.A. Movtchan, R.W. Dreyfus, W. Marine, M. Sentis, M. Autric, G. Le Lay, N. Merk, Luminescence from a Si-SiO₂ nanocluster-like structure prepared by laser ablation, *Thin Solid Films*. 255 (1995) 286–289. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)05612-H](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)05612-H).

[21] V. Švrček, J.-L. Rehspringer, E. Gaffet, A. Slaoui, J.-C. Muller, Unaggregated silicon nanocrystals obtained by ball milling, *J. Cryst. Growth.* 275 (2005) 589–597. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.12.012>.

[22] F. Iacona, G. Franzò, C. Spinella, Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1295–1303. <https://doi.org/10.1063/1.372013>.

[23] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, F. Priolo, Formation and evolution of luminescent Si nanoclusters produced by thermal annealing of SiO_x films, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 3723–3732. <https://doi.org/10.1063/1.1664026>.

[24] S.M. Schnurre, J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer, Thermodynamics and phase stability in the Si–O system, *J. Non-Cryst. Solids.* 336 (2004) 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.12.057>.

[25] T. Müller, K.-H. Heinig, W. Möller, Size and location control of Si nanocrystals at ion beam synthesis in thin SiO₂ films, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3049–3051. <https://doi.org/10.1063/1.1512952>.

[26] M. Roussel, E. Talbot, C. Pareige, R. Pratibha Nalini, F. Gourbilleau, P. Pareige, Confined phase separation in SiO_x nanometric thin layers, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 203109. <https://doi.org/10.1063/1.4830375>.

- [27] C. Ternon, F. Gourbilleau, X. Portier, P. Voivenel, C. Dufour, An original approach for the fabrication of Si/SiO₂ multilayers using reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 419 (2002) 5–10. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00294-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00294-8).
- [28] C. Ternon, F. Gourbilleau, R. Rizk, C. Dufour, Si/SiO₂ multilayers: synthesis by reactive magnetron sputtering and photoluminescence emission, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*. 16 (2003) 517–522. [https://doi.org/10.1016/S1386-9477\(02\)00632-X](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00632-X).
- [29] V. Švrček, A. Slaoui, J.-C. Muller, *Ex situ* prepared Si nanocrystals embedded in silica glass: Formation and characterization, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 3158–3163. <https://doi.org/10.1063/1.1649817>.
- [30] T. Baron, F. Mazen, C. Busseret, A. Souifi, P. Mur, F. Fournel, M.N. Séméria, H. Moriceau, B. Aspard, P. Gentile, N. Magnea, Nucleation control of CVD growth silicon nanocrystals for quantum devices, *Microelectron. Eng.* 61–62 (2002) 511–515. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(02\)00447-1](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(02)00447-1).
- [31] M. Bedjaoui, B. Despax, M. Caumont, C. Bonafos, Si nanocrystal-containing SiO_x ($x < 2$) produced by thermal annealing of PECVD realized thin films, *Mater. Sci. Eng. B*. 124–125 (2005) 508–512. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.08.066>.
- [32] D. Comedi, O.H.Y. Zalloum, E.A. Irving, J. Wojcik, T. Roschuk, M.J. Flynn, P. Mascher, X-ray-diffraction study of crystalline Si nanocluster formation in annealed silicon-rich silicon oxides, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 023518. <https://doi.org/10.1063/1.2162989>.
- [33] T. Creazzo, B. Redding, E. Marchena, J. Murakowski, D.W. Prather, Tunable photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystals in nanocrystalline-Si/SiO₂ superlattices, *J. Lumin.* 130 (2010) 631–636. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.11.007>.
- [34] A. Nakajima, Y. Sugita, K. Kawamura, H. Tomita, N. Yokoyama, Si Quantum Dot Formation with Low-Pressure Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) L189–L191. <https://doi.org/10.1143/JJAP.35.L189>.
- [35] T. Baron, F. Martin, P. Mur, C. Wyon, M. Dupuy, Silicon quantum dot nucleation on Si₃N₄, SiO₂ and SiO_xN_y substrates for nanoelectronic devices, *J. Cryst. Growth*. 209 (2000) 1004–1008. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00742-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00742-3).
- [36] R.D. Tilley, J.H. Warner, K. Yamamoto, I. Matsui, H. Fujimori, Micro-emulsion synthesis of monodisperse surface stabilized silicon nanocrystals, *Chem. Commun.* (2005) 1833. <https://doi.org/10.1039/b416069j>.
- [37] S. Perraud, E. Quesnel, S. Parola, J. Barbé, V. Muffato, P. Faucherand, C. Morin, K. Jarolimek, R.A.C.M.M. Van Swaaij, M. Zeman, S. Richards, A. Kingsley, H. Doyle, K. Linehan, S. O'Brien, I.M. Povey, M.E. Pemble, L. Xie, K. Leifer, K. Makasheva, B. Despax, Silicon nanocrystals: Novel synthesis routes for photovoltaic applications, *Phys. Status Solidi A*. 210 (2013) 649–657. <https://doi.org/10.1002/pssa.201200533>.
- [38] T.S. Iwayama, T. Hama, D.E. Hole, I.W. Boyd, Enhanced luminescence from encapsulated silicon nanocrystals in SiO₂ with rapid thermal anneal, *Vacuum*. 81 (2006) 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.03.023>.

- [39] R.J. Walters, J. Kalkman, A. Polman, H.A. Atwater, M.J.A. de Dood, Photoluminescence quantum efficiency of dense silicon nanocrystal ensembles in SiO₂, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 132302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.132302>.
- [40] H.-Z. Song, X.-M. Bao, N.-S. Li, J.-Y. Zhang, Relation between electroluminescence and photoluminescence of Si⁺-implanted SiO₂, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 4028–4032. <https://doi.org/10.1063/1.365712>.
- [41] S. Guha, M.D. Pace, D.N. Dunn, I.L. Singer, Visible light emission from Si nanocrystals grown by ion implantation and subsequent annealing, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1207–1209. <https://doi.org/10.1063/1.118275>.
- [42] M. Perego, S. Ferrari, M. Fanciulli, G. Ben Assayag, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, Characterization of silicon nanocrystals embedded in thin oxide layers by TOF-SIMS, *Appl. Surf. Sci.* 231–232 (2004) 813–816. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.124>.
- [43] A. Romanyuk, V. Melnik, Y. Olikh, J. Biskupek, U. Kaiser, M. Feneberg, K. Thonke, P. Oelhafen, Light emission from nanocrystalline silicon clusters embedded in silicon dioxide: Role of the suboxide states, *J. Lumin.* 130 (2010) 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.07.021>.
- [44] M.A. Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen, Ion-solid interactions: fundamentals and applications, Cambridge University Press, Cambridge ; New York, 1996.
- [45] T. Nakamura, S. Adachi, M. Fujii, K. Miura, S. Yamamoto, Phosphorus and boron codoping of silicon nanocrystals by ion implantation: Photoluminescence properties, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 045441. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.045441>.
- [46] K. Fujio, M. Fujii, K. Sumida, S. Hayashi, M. Fujisawa, H. Ohta, Electron spin resonance studies of P and B codoped Si nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 021920. <https://doi.org/10.1063/1.2957975>.
- [47] Y. Kanzawa, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, Doping of B atoms into Si nanocrystals prepared by rf cosputtering, *Solid State Commun.* 100 (1996) 227–230. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(96\)00408-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(96)00408-5).
- [48] J.U. Schmidt, B. Schmidt, Investigation of Si nanocluster formation in sputter-deposited silicon sub-oxides for nanocluster memory structures, *Mater. Sci. Eng. B.* 101 (2003) 28–33. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00698-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00698-0).
- [49] N. Daldosso, M. Luppi, S. Ossicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, L. Pavesi, S. Boninelli, F. Priolo, C. Spinella, F. Iacona, Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO₂, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 085327. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.085327>.
- [50] A.N. Karpov, D.V. Marin, V.A. Volodin, J. Jedrzejewski, G.A. Kachurin, E. Savir, N.L. Shwartz, Z.Sh. Yanovitskaya, I. Balberg, Y. Goldstein, SiO_x layer formation during plasma sputtering of Si and SiO₂ targets, *Semiconductors.* 42 (2008) 731–736. <https://doi.org/10.1134/S106378260806016X>.
- [51] G.G. Qin, A.P. Li, B.R. Zhang, B. Li, Visible electroluminescence from

semitransparent Au film/extra thin Si-rich silicon oxide film/ *p* -Si structure, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 2006–2009. <https://doi.org/10.1063/1.360175>.

[52] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto, Photoluminescence from Si nanocrystals dispersed in phosphosilicate glass thin films: Improvement of photoluminescence efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 184–186. <https://doi.org/10.1063/1.124313>.

[53] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, Y. Yamamoto, K. Murakami, Hyperfine Structure of the Electron Spin Resonance of Phosphorus-Doped Si Nanocrystals, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 206805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.206805>.

[54] A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, Quenching of photoluminescence from Si nanocrystals caused by boron doping, *Solid State Commun.* 109 (1999) 561–565. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00632-2](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00632-2).

[55] A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, D. Kovalev, F. Koch, Photoluminescence and free-electron absorption in heavily phosphorus-doped Si nanocrystals, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 12625–12627. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.12625>.

[56] M. Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya, S. Hayashi, Photoluminescence from impurity codoped and compensated Si nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 211919. <https://doi.org/10.1063/1.2135214>.

[57] M. Fujii, K. Toshikiyo, Y. Takase, Y. Yamaguchi, S. Hayashi, Below bulk-band-gap photoluminescence at room temperature from heavily P- and B-doped Si nanocrystals, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 1990–1995. <https://doi.org/10.1063/1.1590409>.

[58] D.J. Rowe, J.S. Jeong, K.A. Mkhoyan, U.R. Kortshagen, Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals Exhibiting Mid-Infrared Localized Surface Plasmon Resonance, *Nano Lett.* 13 (2013) 1317–1322. <https://doi.org/10.1021/nl4001184>.

[59] X. Pi, C. Delerue, Tight-Binding Calculations of the Optical Response of Optimally P-Doped Si Nanocrystals: A Model for Localized Surface Plasmon Resonance, *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 177402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.177402>.

[60] S. Zhou, X. Pi, Z. Ni, Y. Ding, Y. Jiang, C. Jin, C. Delerue, D. Yang, T. Nozaki, Comparative Study on the Localized Surface Plasmon Resonance of Boron- and Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals, *ACS Nano.* 9 (2015) 378–386. <https://doi.org/10.1021/nn505416r>.

[61] J.W. Strutt, LVIII. *On the scattering of light by small particles*, Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 41 (1871) 447–454. <https://doi.org/10.1080/14786447108640507>.

[62] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8>.

[63] W. Zhang, S.H. Brongersma, O. Richard, B. Brijs, R. Palmans, L. Froyen, K. Maex, Influence of the electron mean free path on the resistivity of thin metal films, *Microelectron. Eng.* 76 (2004) 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2004.07.041>.

[64] C. Caucheteur, Plasmons de surface : principes physiques et applications, *Phys. Chim.* (2014). <https://doi.org/10.51257/a-v1-af3565>.

- [65] R.B. Fair, Concentration Profiles of Diffused Dopants in Silicon, in: *Mater. Process. Theory Pract.*, Elsevier, 1981: pp. 315–442. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-86095-8.50012-4>.
- [66] Y. Wada, D.A. Antoniadis, Anomalous Arsenic Diffusion in Silicon Dioxide, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1317–1320. <https://doi.org/10.1149/1.2127627>.
- [67] M. Perego, G. Seguini, M. Fanciulli, ToF-SIMS study of phosphorus diffusion in low-dimensional silicon structures: P diffusion in Si nanocrystals for microelectronics and photovoltaics, *Surf. Interface Anal.* 45 (2013) 386–389. <https://doi.org/10.1002/sia.5001>.
- [68] C.Y. Wong, F.S. Lai, Ambient and dopant effects on boron diffusion in oxides, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 1658–1660. <https://doi.org/10.1063/1.96846>.
- [69] K. Sakamoto, K. Nishi, F. Ichikawa, S. Ushio, Segregation and transport coefficients of impurities at the Si/SiO₂ interface, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 1553–1555. <https://doi.org/10.1063/1.338089>.
- [70] R. Guerra, S. Ossicini, Preferential Positioning of Dopants and Co-Dopants in Embedded and Freestanding Si Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 4404–4409. <https://doi.org/10.1021/ja5002357>.
- [71] T. Kimura, M. Hirose, Y. Osaka, Mechanism of phosphorus pile-up in the Si-SiO₂ interface, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 932–935. <https://doi.org/10.1063/1.334069>.
- [72] F. Lau, L. Mader, C. Mazure, Ch. Werner, M. Orłowski, A model for phosphorus segregation at the silicon-silicon dioxide interface, *Appl. Phys. Solids Surf.* 49 (1989) 671–675. <https://doi.org/10.1007/BF00616992>.
- [73] R. Demoulin, *Etude structurale et cartographie du dopage dans des oxydes nanostructurés à base de silicium*, Rouen Normandie, 2019.
- [74] J.R. Chelikowsky, M.M.G. Alemany, T.-L. Chan, G.M. Dalpian, Computational studies of doped nanostructures, *Rep. Prog. Phys.* 74 (2011) 046501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/74/4/046501>.
- [75] T.-L. Chan, M.L. Tiago, E. Kaxiras, J.R. Chelikowsky, Size Limits on Doping Phosphorus into Silicon Nanocrystals, *Nano Lett.* 8 (2008) 596–600. <https://doi.org/10.1021/nl072997a>.
- [76] G.M. Dalpian, J.R. Chelikowsky, Self-Purification in Semiconductor Nanocrystals, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 226802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.226802>.
- [77] M.J. Dejneka, A. Streltsov, S. Pal, A.G. Frutos, C.L. Powell, K. Yost, P.K. Yuen, U. Müller, J. Lahiri, Rare earth-doped glass microbarcodes, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 100 (2003) 389–393. <https://doi.org/10.1073/pnas.0236044100>.
- [78] P.G. Kik, M.L. Brongersma, A. Polman, Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped SiO₂, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2325–2327. <https://doi.org/10.1063/1.126334>.
- [79] F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa, A. Carnera, Excitation and nonradiative deexcitation processes of Er³⁺ in crystalline Si, *Phys. Rev. B.* 57 (1998) 4443–4455.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.4443>.

[80] G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, A.A. Boiko, Optical centers of cerium in silica glasses obtained by the sol-gel process, *J. Non-Cryst. Solids*. 188 (1995) 107–117. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00014-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00014-3).

[81] O. Laporte, Die Struktur des Eisenspektrums, *Z. Für Phys.* 23 (1924) 135–175. <https://doi.org/10.1007/BF01327582>.

[82] A. Kenyon, Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics, *Prog. Quantum Electron.* 26 (2002) 225–284. [https://doi.org/10.1016/S0079-6727\(02\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6727(02)00014-9).

[83] Th. Förster, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Ann. Phys.* 437 (1948) 55–75. <https://doi.org/10.1002/andp.19484370105>.

[84] D.L. Dexter, A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836–850. <https://doi.org/10.1063/1.1699044>.

[85] A. Podhorodecki, J. Misiewicz, F. Gourbilleau, J. Cardin, C. Dufour, High Energy Excitation Transfer from Silicon Nanocrystals to Neodymium Ions in Silicon-Rich Oxide Film, *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (2010) K26. <https://doi.org/10.1149/1.3279688>.

[86] A. Podhorodecki, G. Zatoryb, J. Misiewicz, J. Wojcik, P.R.J. Wilson, P. Mascher, Green light emission from terbium doped silicon rich silicon oxide films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Nanotechnology.* 23 (2012) 475707. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/47/475707>.

[87] J. Li, O.H.Y. Zalloum, T. Roschuk, C.L. Heng, J. Wojcik, P. Mascher, Light Emission from Rare-Earth Doped Silicon Nanostructures, *Adv. Opt. Technol.* 2008 (2008) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2008/295601>.

[88] O. Debieu, D. Bréard, A. Podhorodecki, G. Zatoryb, J. Misiewicz, C. Labbé, J. Cardin, F. Gourbilleau, Effect of annealing and Nd concentration on the photoluminescence of Nd³⁺ ions coupled with silicon nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 113114. <https://doi.org/10.1063/1.3510521>.

[89] E. Talbot, R. Lardé, P. Pareige, L. Khomenkova, K. Hijazi, F. Gourbilleau, Nanoscale evidence of erbium clustering in Er-doped silicon-rich silica, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 39. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-39>.

[90] G. Beainy, Etude structurale et optique de la précipitation des ions de terres-rarees et des nanoparticules de silicium dans la silice pour des applications optiques, Rouen Normandie, 2016.

[91] K. Hijazi, Contribution à l'optimisation du couplage Erbium – Nanograins de silicium pour des dispositifs photoniques compacts, Caen, 2009.

[92] G. Beainy, J. Weimmerskirch-Aubatin, M. Stoffel, M. Vergnat, H. Rinnert, A. Etienne, P. Pareige, E. Talbot, Atomic scale investigation of Si and Ce-rich nanoclusters in Ce-doped SiO_{1.5} thin films, *Phys. Status Solidi C.* 12 (2015) 1313–1316. <https://doi.org/10.1002/pssc.201510081>.

- [93] G. Beainy, J. Weimmerskirch-Aubatin, M. Stoffel, M. Vergnat, H. Rinnert, P. Pareige, E. Talbot, Direct Insight into Ce-Silicates/Si-Nanoclusters Snowman-Like Janus Nanoparticles Formation in Ce-Doped SiO_x Thin Layers, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 12447–12453. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03199>.
- [94] G. Beainy, J. Weimmerskirch-Aubatin, M. Stoffel, M. Vergnat, H. Rinnert, C. Castro, P. Pareige, E. Talbot, Structural and optical study of Ce segregation in Ce-doped $\text{SiO}_{1.5}$ thin films, *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 234308. <https://doi.org/10.1063/1.4938061>.
- [95] M.W. Sckerl, S. Guldborg-Kjaer, M. Rysholt Poulsen, P. Shi, J. Chevallier, Precipitate coarsening and self organization in erbium-doped silica, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 13494–13497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.13494>.
- [96] A. Thogersen, J. Mayandi, T. Finstad, A. Olsen, S. Diplas, M. Mitome, Y. Bando, The formation of Er-oxide nanoclusters in SiO_2 thin films with excess Si, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 014305. <https://doi.org/10.1063/1.3148266>.
- [97] G. Beainy, C. Frilay, P. Pareige, F. Gourbilleau, E. Talbot, On the interplay between Si-Er-O segregation and erbium silicate ($\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) formation in Er-doped SiO_x thin films, *J. Alloys Compd.* 755 (2018) 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.310>.
- [98] R. Demoulin, L. Khomenkova, C. Labbé, F. Gourbilleau, C. Castro, P. Pareige, E. Talbot, Correlation of luminescence measurements to the structural characterization of Pr^{3+} -doped HfSiO_x , *J. Lumin.* 235 (2021) 118004. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118004>.
- [99] H.N. Russell, F.A. Saunders, New Regularities in the Spectra of the Alkaline Earths, *Astrophys. J.* 61 (1925) 38. <https://doi.org/10.1086/142872>.
- [100] D.C. Harris, M.D. Bertolucci, Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy, Dover Publications, New York, 1989.
- [101] A.J. Kenyon, P.F. Trwoga, M. Federighi, C.W. Pitt, Optical properties of PECVD erbium-doped silicon-rich silica: evidence for energy transfer between silicon microclusters and erbium ions, *J. Phys. Condens. Matter.* 6 (1994) L319–L324. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/21/007>.
- [102] B.R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750–761. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>.
- [103] G.S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511–520. <https://doi.org/10.1063/1.1701366>.
- [104] F. Auzel, Contribution a l'étude spectroscopique de verres dopés avec Er^{3+} pour obtenir l'effet laser, *Ann. Télécommunications.* 24 (1969) 199–229. <https://doi.org/10.1007/BF03021101>.
- [105] F. Auzel, Application des transferts d'énergie résonnants a l'effet laser de verres dopés avec Er^{3+} , *Ann. Télécommunications.* 24 (1969) 363–376. <https://doi.org/10.1007/BF02997897>.
- [106] F. Auzel, Multiphonon Interaction of Excited Luminescent Centers in the Weak Coupling Limit: Non Radiative Decay and Multiphonon Side Bands, in: B. Di Bartolo, V. Godberg, D. Pacheco (Eds.), *Lumin. Inorg. Solids*, Springer US, Boston, MA, 1978: pp. 67–

113. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3375-3_3.

[107] F. Auzel, R. Moncorgé, Propriétés optiques des terres rares, *Opt. Photonique*. (2017). <https://doi.org/10.51257/a-v2-e1980>.

[108] A.J. Steckl, J.H. Park, J.M. Zavada, Prospects for rare earth doped GaN lasers on Si, *Mater. Today*. 10 (2007) 20–27. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70176-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70176-1).

[109] E. Heumann, S. Bär, K. Rademaker, G. Huber, S. Butterworth, A. Diening, W. Seelert, Semiconductor-laser-pumped high-power upconversion laser, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 061108. <https://doi.org/10.1063/1.2172293>.

[110] E. Desurvire, Erbium-doped fiber amplifiers: principles and applications, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2002.

[111] Y. Wang, J. Ohwaki, New transparent vitroceraamics codoped with Er³⁺ and Yb³⁺ for efficient frequency upconversion, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3268–3270. <https://doi.org/10.1063/1.110170>.

[112] F. Auzel, K.E. Lipinska-Kalita, P. Santa-Cruz, A new Er³⁺-doped vitreous fluoride amplification medium with crystal-like cross-sections and reduced inhomogeneous line width, *Opt. Mater.* 5 (1996) 75–78. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(95\)00055-0](https://doi.org/10.1016/0925-3467(95)00055-0).

[113] W. Śmigaj, J. Romero-Vivas, B. Gralak, L. Magdenko, B. Dagens, M. Vanwolleghem, Magneto-optical circulator designed for operation in a uniform external magnetic field, *Opt. Lett.* 35 (2010) 568. <https://doi.org/10.1364/OL.35.000568>.

[114] K. Shimamura, T. Kito, E. Castel, A. Latynina, P. Molina, E.G. Víllora, P. Mythili, P. Veber, J.-P. Chaminade, A. Funaki, T. Hatanaka, K. Naoe, Growth of {Tb₃}[Sc_{2-x}Lu_x](Al₃)O₁₂ Single Crystals for Visible-Infrared Optical Isolators, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 3466–3470. <https://doi.org/10.1021/cg100277w>.

[115] O.S. Wolfbeis, An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4743–4768. <https://doi.org/10.1039/C4CS00392F>.

[116] V. Muhr, S. Wilhelm, T. Hirsch, O.S. Wolfbeis, Upconversion Nanoparticles: From Hydrophobic to Hydrophilic Surfaces, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 3481–3493. <https://doi.org/10.1021/ar500253g>.

[117] R. Naccache, Q. Yu, J.A. Capobianco, The Fluoride Host: Nucleation, Growth, and Upconversion of Lanthanide-Doped Nanoparticles, *Adv. Opt. Mater.* 3 (2015) 482–509. <https://doi.org/10.1002/adom.201400628>.

[118] B. Dong, R.N. Hua, B.S. Cao, Z.P. Li, Y.Y. He, Z.Y. Zhang, O.S. Wolfbeis, Size dependence of the upconverted luminescence of NaYF₄:Er,Yb microspheres for use in ratiometric thermometry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20009. <https://doi.org/10.1039/C4CP01966K>.

[119] E. Hemmer, N. Venkatachalam, H. Hyodo, A. Hattori, Y. Ebina, H. Kishimoto, K. Soga, Upconverting and NIR emitting rare earth based nanostructures for NIR-bioimaging, *Nanoscale*. 5 (2013) 11339. <https://doi.org/10.1039/c3nr02286b>.

[120] A. Polman, Erbium implanted thin film photonic materials, *J. Appl. Phys.* 82 (1997)

1–39. <https://doi.org/10.1063/1.366265>.

[121] A. Polman, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, R.C. Kistler, J.M. Poate, Optical doping of waveguide materials by MeV Er implantation, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 3778–3784. <https://doi.org/10.1063/1.349234>.

[122] G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo, F. Iacona, Er³⁺ ions–Si nanocrystals interactions and their effects on the luminescence properties, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2167–2169. <https://doi.org/10.1063/1.126286>.

[123] G. Franzò, V. Vinciguerra, F. Priolo, The excitation mechanism of rare-earth ions in silicon nanocrystals, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* 69 (1999) 3–12. <https://doi.org/10.1007/s003390050967>.

[124] S.-Y. Seo, J.H. Shin, Exciton–erbium coupling and the excitation dynamics of Er³⁺ in erbium-doped silicon-rich silicon oxide, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2709–2711. <https://doi.org/10.1063/1.1369150>.

[125] F. Gourbilleau, M. Levalois, C. Dufour, J. Vicens, R. Rizk, Optimized conditions for an enhanced coupling rate between Er ions and Si nanoclusters for an improved 1.54- μm emission, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 3717–3722. <https://doi.org/10.1063/1.1655680>.

[126] G. Wora Adeola, O. Jambois, P. Miska, H. Rinnert, M. Vergnat, Luminescence efficiency at 1.5 μm of Er-doped thick SiO layers and Er-doped SiO/SiO₂ multilayers, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 101920. <https://doi.org/10.1063/1.2349316>.

[127] J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias, V.Y. Timoshenko, M.G. Lisachenko, P.K. Kashkarov, Fabrication and photoluminescence properties of erbium doped size-controlled silicon nanocrystals, *Mater. Sci. Eng. B.* 105 (2003) 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.08.048>.

[128] G. Franzò, S. Boninelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona, C. Bongiorno, Sensitizing properties of amorphous Si clusters on the 1.54- μm luminescence of Er in Si-rich SiO₂, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3871–3873. <https://doi.org/10.1063/1.1579555>.

[129] A.N. MacDonald, A. Hryciw, F. Lenz, A. Meldrum, Interaction between amorphous silicon nanoclusters and neodymium ions, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 173132. <https://doi.org/10.1063/1.2360897>.

[130] J.-H. Jhe, J.H. Shin, K.J. Kim, D.W. Moon, The characteristic carrier–Er interaction distance in Er-doped a-Si/SiO₂ superlattices formed by ion sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4489–4491. <https://doi.org/10.1063/1.1586458>.

[131] F. Gourbilleau, R. Madelon, C. Dufour, R. Rizk, Fabrication and optical properties of Er-doped multilayers Si-rich SiO₂/SiO₂: size control, optimum Er–Si coupling and interaction distance monitoring, *Opt. Mater.* 27 (2005) 868–875. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.08.026>.

[132] T. Kimura, H. Isshiki, S. Ide, T. Shimizu, T. Ishida, R. Saito, Suppression of Auger deexcitation and temperature quenching of the Er-related 1.54 μm emission with an ultrathin oxide interlayer in an Er/SiO₂/Si structure, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 2595–2601. <https://doi.org/10.1063/1.1538320>.

- [133] A. Polman, G.N. van den Hoven, J.S. Custer, J.H. Shin, R. Serna, P.F.A. Alkemade, Erbium in crystal silicon: Optical activation, excitation, and concentration limits, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 1256–1262. <https://doi.org/10.1063/1.358927>.
- [134] H.-J. Choi, J.H. Shin, K. Suh, H.-K. Seong, H.-C. Han, J.-C. Lee, Self-Organized Growth of Si/Silica/Er₂Si₂O₇ Core–Shell Nanowire Heterostructures and their Luminescence, *Nano Lett.* 5 (2005) 2432–2437. <https://doi.org/10.1021/nl051684h>.
- [135] R. Lo Savio, M. Miritello, A. Shakoor, P. Cardile, K. Welna, L.C. Andreani, D. Gerace, T.F. Krauss, L. O’Faolain, F. Priolo, M. Galli, Enhanced 1,54 μm emission in Y-Er disilicate thin films on silicon photonic crystal cavities, *Opt. Express.* 21 (2013) 10278. <https://doi.org/10.1364/OE.21.010278>.
- [136] M. Miritello, R. Lo Savio, F. Iacona, G. Franzò, A. Irrera, A.M. Piro, C. Bongiorno, F. Priolo, Efficient Luminescence and Energy Transfer in Erbium Silicate Thin Films, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1582–1588. <https://doi.org/10.1002/adma.200601692>.
- [137] K. Masaki, H. Isshiki, T. Kawaguchi, T. Kimura, The effect of annealing conditions on the crystallization of Er–Si–O formed by solid phase reaction, *Opt. Mater.* 28 (2006) 831–835. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.09.034>.
- [138] H. Isshiki, A. Polman, T. Kimura, Fine structure in the Er-related emission spectrum from Er–Si–O matrices at room temperature under carrier mediated excitation, *J. Lumin.* 102–103 (2003) 819–824. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00648-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00648-8).
- [139] N.A. Toropov, F.Ya. Galakhov, S.F. Konovalova, Silicates of the rare earth elements communication 5. phase diagrams of the Dy₂O₃-SiO₂ and Er₂O₃-SiO₂ systems, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 10 (1961) 1271–1277. <https://doi.org/10.1007/BF00910094>.
- [140] Y. Yin, K. Sun, W.J. Xu, G.Z. Ran, G.G. Qin, S.M. Wang, C.Q. Wang, 1.53 μm photo- and electroluminescence from Er³⁺ in erbium silicate, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 012204. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/1/012204>.
- [141] J. Zheng, W.C. Ding, C.L. Xue, Y.H. Zuo, B.W. Cheng, J.Z. Yu, Q.M. Wang, G.L. Wang, H.Q. Guo, Highly efficient photoluminescence of Er₂SiO₅ films grown by reactive magnetron sputtering method, *J. Lumin.* 130 (2010) 411–414. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.10.005>.
- [142] X.J. Wang, T. Nakajima, H. Isshiki, T. Kimura, Fabrication and characterization of Er silicates on SiO₂/Si substrates, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 041906. <https://doi.org/10.1063/1.3192407>.
- [143] R. Lo Savio, M. Miritello, A.M. Piro, F. Priolo, F. Iacona, The influence of stoichiometry on the structural stability and on the optical emission of erbium silicate thin films, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 021919. <https://doi.org/10.1063/1.2957034>.
- [144] J. Felsche, The crystal chemistry of the rare-earth silicates, in: *Rare Earths*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1973: pp. 99–197. https://doi.org/10.1007/3-540-06125-8_3.
- [145] J. Felsche, Polymorphism and crystal data of the rare-earth disilicates of type R.E.₂Si₂O₇, *J. Common Met.* 21 (1970) 1–14. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(70\)90159-](https://doi.org/10.1016/0022-5088(70)90159-)

1.

[146] D. Marchat, Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique – étude cinétique et thermodynamique, Limoges, 2005.

[147] Y. Gao, H. Shen, D. Li, D. Yang, Efficient sensitized photoluminescence of Er silicate in silicon oxide films embedded with amorphous silicon clusters, part II: photoluminescence, *Opt. Mater. Express.* 9 (2019) 4339. <https://doi.org/10.1364/OME.9.004339>.

[148] Y. Gao, H. Shen, D. Li, D. Yang, Efficient sensitized photoluminescence of Er silicate in silicon oxide films embedded with amorphous silicon clusters, part I: fabrication, *Opt. Mater. Express.* 9 (2019) 4329. <https://doi.org/10.1364/OME.9.004329>.

[149] E.W. Müller, Field Desorption, *Phys. Rev.* 102 (1956) 618–624. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.618>.

[150] A. Cerezo, T.J. Godfrey, G.D.W. Smith, Application of a position-sensitive detector to atom probe microanalysis, *Rev. Sci. Instrum.* 59 (1988) 862–866. <https://doi.org/10.1063/1.1139794>.

[151] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe, *Rev. Sci. Instrum.* 77 (2006) 043705. <https://doi.org/10.1063/1.2194089>.

[152] B. Deconihout, F. Vurpillot, B. Gault, G. Da Costa, M. Bouet, A. Bostel, D. Blavette, A. Hideur, G. Martel, M. Brunel, Toward a laser assisted wide-angle tomographic atom-probe, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 278–282. <https://doi.org/10.1002/sia.2491>.

[153] A. Grenier, R. Lardé, E. Cadel, F. Vurpillot, J. Juraszek, J. Teillet, N. Tiercelin, Atomic-scale study of TbCo_{2.5}/Fe multilayers by laser-assisted tomographic atom probe, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 033912. <https://doi.org/10.1063/1.2761825>.

[154] P. Ronsheim, P. Flaitz, M. Hatzistergos, C. Molella, K. Thompson, R. Alvis, Impurity measurements in silicon with D-SIMS and atom probe tomography, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 1547–1550. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.247>.

[155] D. Blavette, F. Vurpillot, P. Pareige, A. Menand, A model accounting for spatial overlaps in 3D atom-probe microscopy, *Ultramicroscopy.* 89 (2001) 145–153. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(01\)00120-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(01)00120-6).

[156] E.W. Müller, T.T. Tsong, Field ion microscopy, field ionization and field evaporation, *Prog. Surf. Sci.* 4 (1974) 1–139. [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(74\)80005-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(74)80005-5).

[157] T.T. Tsong, *Atom-Probe Field Ion Microscopy: Field Ion Emission, and Surfaces and Interfaces at Atomic Resolution*, 1st ed., Cambridge University Press, 1990. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511599842>.

[158] M.K. Miller, ed., *Atom probe field ion microscopy*, Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford : New York, 1996.

[159] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, Springer New York, New York, NY, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3436-8>.

- [160] M. Roussel, Etude et modélisation de la précipitation de particules de silicium dans des couches de silice nanométriques, Rouen Normandie, 2012.
- [161] M. Thuvander, H.-O. André, K. Stiller, Q.-H. Hu, A statistical method to detect ordering and phase separation by APFIM, *Ultramicroscopy*. 73 (1998) 279–285. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(97\)00168-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(97)00168-X).
- [162] T. Philippe, F. De Geuser, S. Duguay, W. Lefebvre, O. Cojocaru-Miré, G. Da Costa, D. Blavette, Clustering and nearest neighbour distances in atom-probe tomography, *Ultramicroscopy*. 109 (2009) 1304–1309. <https://doi.org/10.1016/j.ultramicroscopy.2009.06.007>.
- [163] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer US, Boston, MA, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3>.
- [164] D.C. Joy, *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* R.F. Egerton (Plenum Press, 1986), *MRS Bull.* 12 (1987) 56–56. <https://doi.org/10.1557/S0883769400068251>.
- [165] P. Buseck, J.M. Cowley, L. Eyring, eds., *High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques*, Oxford University Press, New York, 1988.
- [166] P.E. Batson, N. Dellby, O.L. Krivanek, Sub-ångström resolution using aberration corrected electron optics, *Nature*. 418 (2002) 617–620. <https://doi.org/10.1038/nature00972>.
- [167] C. Ophus, *Four-Dimensional Scanning Transmission Electron Microscopy (4D-STEM): From Scanning Nanodiffraction to Ptychography and Beyond*, *Microsc. Microanal.* 25 (2019) 563–582. <https://doi.org/10.1017/S1431927619000497>.
- [168] R. van Grieken, A. Markowicz, eds., *Handbook of X-ray spectrometry*, 2nd ed., rev.expanded, Marcel Dekker, New York, 2002.
- [169] P.E. Champness, *Electron Diffraction in the Transmission Electron Microscope*, 1st ed., Garland Science, 2020. <https://doi.org/10.1201/9781003076872>.
- [170] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*, 2nd ed, Springer, New York, 2008.
- [171] C. Kisielowski, B. Freitag, M. Bischoff, H. van Lin, S. Lazar, G. Knippels, P. Tiemeijer, M. van der Stam, S. von Harrach, M. Stekelenburg, M. Haider, S. Uhlemann, H. Müller, P. Hartel, B. Kabius, D. Miller, I. Petrov, E.A. Olson, T. Donchev, E.A. Kenik, A.R. Lupini, J. Bentley, S.J. Pennycook, I.M. Anderson, A.M. Minor, A.K. Schmid, T. Duden, V. Radmilovic, Q.M. Ramasse, M. Watanabe, R. Erni, E.A. Stach, P. Denes, U. Dahmen, Detection of Single Atoms and Buried Defects in Three Dimensions by Aberration-Corrected Electron Microscope with 0.5-Å Information Limit, *Microsc. Microanal.* 14 (2008) 469–477. <https://doi.org/10.1017/S1431927608080902>.
- [172] L.A. Bendersky, F.W. Gayle, Electron diffraction using transmission electron microscopy, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 106 (2001) 997. <https://doi.org/10.6028/jres.106.051>.
- [173] F. Louchet, J.-L. Verger-Gaugry, J. Thibault-Desseaux, P. Guyot, *Microscopie électronique en transmission conventionnelle et balayage en transmission*, *Tech. Anal.* (1988). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-techniques-d->

analyse-tiata/archive-1/microscopie-electronique-en-transmission-transmission-conventionnelle-et-balayage-en-transmission-p875/.

- [174] G.B. Thompson, M.K. Miller, H.L. Fraser, Some aspects of atom probe specimen preparation and analysis of thin film materials, *Ultramicroscopy*. 100 (2004) 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2004.01.010>.
- [175] J. Bonard, J. Ganière, B. Akamatsu, D. Araújo, F. Reinhart, Cathodoluminescence study of the spatial distribution of electron-hole pairs generated by an electron beam in Al_{0.4}Ga_{0.6}As, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 8693–8703. <https://doi.org/10.1063/1.362560>.
- [176] F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*, EDP sciences, Les Ulis, 2008.
- [177] T.E. Everhart, P.H. Hoff, Determination of Kilovolt Electron Energy Dissipation vs Penetration Distance in Solid Materials, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 5837–5846. <https://doi.org/10.1063/1.1660019>.
- [178] K. Kanaya, S. Okayama, Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets, *J. Phys. Appl. Phys.* 5 (1972) 43–58. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/5/1/308>.
- [179] C.J. Wu, D.B. Wittry, Investigation of minority-carrier diffusion lengths by electron bombardment of Schottky barriers, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 2827–2836. <https://doi.org/10.1063/1.325163>.
- [180] B. Sieber, *Cathodoluminescence - Principes physiques et systèmes de détection*, *Tech. Anal.* (2012). <https://doi.org/10.51257/a-v1-p3792>.
- [181] D. Maurya, A. Sardarinejad, K. Alameh, Recent Developments in R.F. Magnetron Sputtered Thin Films for pH Sensing Applications—An Overview, *Coatings*. 4 (2014) 756–771. <https://doi.org/10.3390/coatings4040756>.
- [182] S. Swann, Magnetron sputtering, *Phys. Technol.* 19 (1988) 67–75. <https://doi.org/10.1088/0305-4624/19/2/304>.
- [183] S. Geiskopf, *Étude de la structure et des propriétés optiques d'alliages de SiP et de films minces d'oxydes de silicium riches en phosphore*, Lorraine, 2019.
- [184] F. Trad, *Influence de l'insertion de bore et de phosphore sur les propriétés optiques et structurales des nanocristaux de silicium dans une matrice de silice*, Lorraine, 2021.
- [185] S. Cueff, Cathodoluminescence and photoluminescence comparative study of erbium-doped silicon-rich silicon oxide, *J. Nanophotonics*. 5 (2011) 051504. <https://doi.org/10.1117/1.3549701>.
- [186] R. Lo Savio, M. Miritello, F. Iacona, A.M. Piro, M.G. Grimaldi, F. Priolo, Thermal evolution of Er silicate thin films grown by rf magnetron sputtering, *J. Phys. Condens. Matter*. 20 (2008) 454218. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/45/454218>.
- [187] Y. Gao, H. Shen, J. Cao, D. Li, D. Yang, Control of the formation and luminescent properties of polymorphic erbium silicates on silicon, *Opt. Mater. Express*. 9 (2019) 1716. <https://doi.org/10.1364/OME.9.001716>.

- [188] B.A. Movchan, A.V. Demchishin, Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, aluminium oxides, and zirconium dioxide in vacuum, *Fiz Met. Met.* 28 653–60. (1/69).
- [189] J.A. Thornton, High Rate Thick Film Growth, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239–260. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.07.080177.001323>.
- [190] L. Kepinski, L. Krajczyk, W. Mista, Interaction of $Ce_{1-x}Er_xO_{2-y}$ nanoparticles with SiO_2 -effect of temperature and atmosphere, *J. Solid State Chem.* 209 (2014) 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.10.025>.
- [191] M.E. Fleet, X. Liu, High-pressure rare earth silicates: Lanthanum silicate with barium phosphate structure, holmium silicate apatite, and lutetium disilicate type X, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3275–3283. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.08.007>.
- [192] L. Kępiński, M. Wołczyr, M. Marchewka, Structure Evolution of Nanocrystalline CeO_2 Supported on Silica: Effect of Temperature and Atmosphere, *J. Solid State Chem.* 168 (2002) 110–118. <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9697>.
- [193] G. Bocquillon, J. Padiou, Polymorphisme sous pression de $Sm_2Ge_2O_7$ et identification de la nouvelle phase H de la serie des digermanates de terres rares, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 1069–1072. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90067-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90067-7).
- [194] U.W. Becker, J. Felsche, Phases and structural relations of the rare earth germanates $RE_2Ge_2O_7$, $RE \equiv La-Lu$, *J. Common Met.* 128 (1987) 269–280. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90215-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90215-3).
- [195] Yu.I. Smolin, Yu.F. Shepelev, The crystal structures of the rare earth pyrosilicates, *Acta Crystallogr. B.* 26 (1970) 484–492. <https://doi.org/10.1107/S0567740870002698>.
- [196] E. Antoncik, The influence of the solubility limit on diffusion of phosphorus and arsenic into silicon, *Appl. Phys. Solids Surf.* 58 (1994) 117–123. <https://doi.org/10.1007/BF00332167>.
- [197] X.J. Hao, E.-C. Cho, G. Scardera, Y.S. Shen, E. Bellet-Amalric, D. Bellet, G. Conibeer, M.A. Green, Phosphorus-doped silicon quantum dots for all-silicon quantum dot tandem solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 1524–1530. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.04.002>.
- [198] X.J. Hao, E.-C. Cho, G. Scardera, E. Bellet-Amalric, D. Bellet, Y.S. Shen, S. Huang, Y.D. Huang, G. Conibeer, M.A. Green, Effects of phosphorus doping on structural and optical properties of silicon nanocrystals in a SiO_2 matrix, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5646–5652. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.076>.
- [199] D. Li, Y. Jiang, J. Liu, P. Zhang, J. Xu, W. Li, K. Chen, Modulation of surface states by phosphorus to improve the optical properties of ultra-small Si nanocrystals, *Nanotechnology.* 28 (2017) 475704. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa852e>.
- [200] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto, C. Urakawa, H. Ohta, Improvement in photoluminescence efficiency of SiO_2 films containing Si nanocrystals by P doping: An electron spin resonance study, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1855–1857. <https://doi.org/10.1063/1.372103>.

- [201] D. Hiller, J. López-Vidrier, S. Gutsch, M. Zacharias, K. Nomoto, D. König, Defect-Induced Luminescence Quenching vs. Charge Carrier Generation of Phosphorus Incorporated in Silicon Nanocrystals as Function of Size, *Sci. Rep.* 7 (2017) 863. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01001-1>.
- [202] P. Lu, W. Mu, J. Xu, X. Zhang, W. Zhang, W. Li, L. Xu, K. Chen, Phosphorus Doping in Si Nanocrystals/SiO₂ Multilayers and Light Emission with Wavelength Compatible for Optical Telecommunication, *Sci. Rep.* 6 (2016) 22888. <https://doi.org/10.1038/srep22888>.
- [203] K. Murakami, R. Shirakawa, M. Tsujimura, N. Uchida, N. Fukata, S. Hishita, Phosphorus ion implantation in silicon nanocrystals embedded in SiO₂, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 054307. <https://doi.org/10.1063/1.3088871>.
- [204] R. Demoulin, M. Roussel, S. Duguay, D. Muller, D. Mathiot, P. Pareige, E. Talbot, Atomic-Scale Characterization of N-Doped Si Nanocrystals Embedded in SiO₂ by Atom Probe Tomography, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 7381–7389. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08620>.

Etude structurale et optique de l'hyperdopage dans des oxydes de silicium nanostructurés.

Résumé

Le dopage dans les matrices de silices permet de modifier et d'améliorer les propriétés des matériaux. Ces améliorations significatives présentent un intérêt dans le développement de nouveaux matériaux dans les domaines de l'optoélectronique et de la photonique. Cependant, les propriétés optiques et électriques sont directement corrélées aux propriétés structurales de ces matériaux. Ainsi, il convient d'étudier les différents paramètres tels que la température et le temps de recuit, le type de dopant ou encore la quantité introduite. Au cours de cette thèse, nous avons montré que la formation de la phase silicate d'erbium – dans le cadre du dopage à l'erbium dans une matrice de silice – était une approche prometteuse en raison de son intense émission de luminescence et particulièrement à 1,54 μm . Ainsi, nous avons mis en évidence une influence du procédé de recuit ainsi que de la concentration en Er sur les propriétés de luminescence. Cette différence trouve par ailleurs son origine dans la structuration cristalline de la phase silicate. D'autre part, l'étude du dopage de nanocristaux de silicium nous a permis de comprendre les mécanismes de diffusion du phosphore dans ces derniers à travers l'étude de différents paramètres d'élaboration conduisant à des tailles de nanocristaux et une quantité de phosphore introduite différentes. Nous avons porté notre attention sur la localisation du phosphore après un traitement thermique et son influence sur la structuration du matériau. Nous montrons également lors de ce travail la corrélation entre la nanostructuration et les propriétés optiques.

Mots clés : silice, terres rares, silicates, nanocristaux de silicium, propriétés optiques, luminescence, sonde atomique tomographique, couches minces, dopage, phosphore, erbium.

Abstract

Doping in silica matrices can modify and improve the properties of the materials. These significant improvements are of interest in the development of new materials in the fields of optoelectronics and photonics. However, the optical and electrical properties are directly correlated to the structural properties of these materials. Thus, different parameters such as type of heat treatment, type of dopant or quantity introduced must be studied. During this thesis, we have shown that the formation of the erbium silicate phase - in the context of erbium doping in a silica matrix - was a promising approach because of its intense luminescence emission, particularly at 1.54 μm . Thus, we have shown an influence of the annealing process as well as of the Er concentration on the luminescence properties. This difference is also due to the crystalline structure of the silicate phase. On the other hand, the study of the doping of silicon nanocrystals allowed us to understand the mechanisms of diffusion of phosphorus in these nanocrystals through the study of different elaboration parameters leading to different sizes of nanocrystals and a different quantity of phosphorus introduced. We focused on the localisation of phosphorus after heat treatment and its influence on the structuring of the material. We also show in this work the correlation between nanostructuring and optical properties.

Keywords: silica, rare earth, silicates, Si nanocrystals, optical properties, luminescence, atom probe tomography, thin films, doping, phosphorus, erbium.