



# Contribution à l'optimisation du couplage Erbium – Nanograins de silicium pour des dispositifs photoniques compacts.

Khalil Hijazi

► **To cite this version:**

Khalil Hijazi. Contribution à l'optimisation du couplage Erbium – Nanograins de silicium pour des dispositifs photoniques compacts.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. UNIVERSITE DE CAEN BASSE-NORMANDIE U.F., 2009. Français. <tel-01087586>

**HAL Id: tel-01087586**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01087586>**

Submitted on 26 Nov 2014

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

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



UNIVERSITE DE CAEN BASSE-NORMANDIE

**U.F.R. : SCIENCES**

**ECOLE DOCTORALE : STRUCTURE, INFORMATION, MATIERE ET MATERIAUX**

## **THESE**

Présentée par

**Mr Khalil HIJAZI**

Et soutenue

**Le 7 Décembre 2009**

En vue de l'obtention du

**DOCTORAT de L'UNIVERSITE DE CAEN**

**Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants**

*(Arrêté du 07 août 2006)*

Titre :

**Contribution à l'optimisation du couplage Erbium – Nanograins  
de silicium pour des dispositifs photoniques compacts.**

Membres du JURY :

**Mr Michel VERGNAT**, Professeur, LPM, Université de Nancy I (**Rapporteur**)

**Mr Bruno GALLAS**, Chargé de Recherches CNRS, INSP, Paris (**Rapporteur**)

**Mr Abdelilah SLAOUI**, Directeur de Recherches CNRS, INESS, Strasbourg (**Examineur**)

**Mr Fabrice GOURBILLEAU**, Chargé de Recherches CNRS, CIMAP, Caen (**Directeur de thèse**)

**Mr Richard RIZK**, Directeur de Recherches CNRS, CIMAP, Caen (**Co-directeur de thèse**)

## Remerciements

*Cette thèse a été effectuée au sein du laboratoire CIMAP-Université de Caen, à l'école doctorale SIMEM, dans le cadre du projet européen LANCER. Je remercie tout le personnel qui m'a permis, de près ou de loin, de mener à bien ce travail dans de bonnes conditions matérielles et humaines.*

*Je voudrais remercier vivement tous les membres du jury, Mr Michel Vergnat, Mr Bruno Gallas, et Mr Abdelilah Slaoui d'avoir accepté de rapporter et examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier infiniment mon directeur de thèse Fabrice Gourbilleau et mon co-directeur Richard Rizk qui m'ont accueilli dans leur équipe pour faire cette thèse. Je voudrais les remercier également de m'avoir épaulé et d'avoir enrichi mes connaissances scientifiques et expérimentales, sans oublier la confiance qu'ils m'ont accordée, et le temps consacré pour discuter les résultats et avancer la rédaction des articles et du rapport de thèse.*

*Je remercie Julien Cardin pour son aide concernant la spectroscopie M-lines d'une part, et la spectroscopie photoluminescence d'une autre part. Je remercie également Larysa Khomenkova pour les discussions riches en informations scientifiques que nous avons partagées.*

*Je remercie toutes les équipes européennes du projet LANCER, pour les considérables mesures optiques et électriques qu'elles ont effectuées sur mes échantillons, et pour leur hospitalité pendant les réunions en Italie (Pise et trento), Angleterre (Londres), et en Espagne (Barcelone).*

*Un remerciement sincère va à Nicolle pour son aide depuis mon arrivée au laboratoire.*

*Je tiens à remercier Philippe Marie de m'avoir formé à utiliser l'ellipsométrie et pour sa bonne humeur. Egalement, je remercie Xavier Portier pour le temps qu'il a consacré à faire les mesures microscopiques et les mesures Raman sur mes échantillons.*

*Je tiens à remercier encore Marie-Pierre Chauvat pour sa patience et pour ses conseils en informatique.*

*Je voudrais dire un grand merci à Franck Lemarié pour sa rigueur expérimentale, et pour les connaissances expérimentales qu'il m'a transmises concernant la microscopie.*

*Je n'oublie pas les personnes avec lesquelles j'ai travaillé et qui m'ont permis de manipuler dans les meilleures conditions expérimentales : Patrick, Stéphane, le camarade Sylvain, Cédric et Michaël, et bien sûr sans oublier les séances fléchettes ni les plaisanteries sympathiques avec Michaël.*

*Je voudrais vivement remercier mes collègues du bureau, Céline et Sébastien (Prière de penser à moi quand tu rédiges un article, toi et ton chef), pour leur bonne humeur. Spécialement Céline qui a été pour moi plus qu'une collègue du bureau tout au long de trois ans, je la remercie pour sa gentillesse et son aide précieuse.*

*Merci à tous les collègues et amis de long temps au laboratoire. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien. En particulier, les assistants à la pause café tous les matins, Christian, Pierre Mathieu, Christophe, Claire, Olivier...*

*Je souhaite adresser des remerciements à tous mes amis à Caen, pour leurs encouragements et leur soutien pendant mes années de thèse, et pour les bons moments qu'on a partagés. Je cite en particulier : Mon frère Hussein, Ali Moawia, le médecin Nabil Al Tahhan et sa fiancée Darine, Ziad None (Bon courage pour sa rédaction), Ibrahim Al Zaher, Hussein El Seblani, Bassem Fahess, ... Je n'oublie pas Bassam Bakj qui m'a accueilli à mon arrivé à Caen.*

*Je remercie l'équipe de musculation à la cité U Lebisey et spécialement le prof de sport Mehdi pour son encouragement à faire un effort physique en plus de celui intellectuel.*

*Finalement, je remercie mes parents, mes frères et mes sœurs qui m'ont soutenu et encouragé pour continuer mes études supérieures en France (Merci la France), et qui sont restés en contact avec moi, toute cette période.*

*Je ne termine pas mes remerciements sans reconnaître que cette thèse va me permettre de réaliser un rêve ... !!!*

# Table des matières

Introduction générale.....	6
Chapitre I .....	9
Etude bibliographique .....	9
Introduction .....	9
I.1 Semi-conducteurs : structure de bandes - cas du silicium.....	9
I.1.1 Le silicium.....	11
I.1.2 Le silicium nanométrique dans une matrice de silice .....	12
I.2 L’erbium dans la silice .....	13
I.2.1 Cooperative up-conversion (CUC).....	15
I.2.2 Concentration quenching.....	16
I.2.3 Er dans le Si monocristallin .....	17
I.3 Erbium et nanograin de silicium dans une matrice de silice .....	17
I.3.1 Effets de l’excès de Si dans la couche.....	20
I.3.2 Nombre d’Er excitable par un nanograin de Si .....	20
I.3.3 Bilan des processus d’excitation et de désexcitation des ions Er.....	20
I.4 Amplification optique .....	21
I.4.1 Amplificateur optique contenant de Ngs-Si .....	22
I.4.2 Le gain dans un amplificateur optique .....	23
I.4.3 Mécanismes de pertes dans un amplificateur optique .....	24
I.5 Excitation électrique.....	29
I.6 Conclusion.....	31
Références .....	33
Chapitre II .....	36
Techniques expérimentales .....	36
Introduction .....	36
II.1 Méthodes d’élaboration des couches minces SES-Er .....	36
II.1.1 Pulvérisation cathodique : magnétron et radiofréquence (principe et méthode)..	37
II.1.1.a Effet magnétron.....	38
II.1.1.b Tension radiofréquence .....	39
II.1.2 Mécanisme de pulvérisation et de dépôt .....	39
II.1.3 Pulvérisation magnétron confocale .....	40
II.1.4 Elaboration des couches minces.....	41
II.2 Traitement thermique .....	42
II.3 Caractérisations structurales.....	42
II.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier.....	42
II.3.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Spectroscopie à Dispersion d’Energie des photons X (EDX).....	46
II.3.3 Microscopie Electronique en Transmission (MET) .....	48
II.3.4 Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS).....	50
II.3.5 La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).....	51
II.4 Caractérisations optiques.....	52
II.4.1 Ellipsométrie spectroscopique.....	52
II.4.2 La spectroscopie M-lines .....	55
II.4.3 Spectroscopie de photoluminescence.....	58
II.4.3.1 Principe et dispositifs expérimentaux .....	58
II.4.3.2 PL résolue dans le temps .....	60

Références .....	61
Chapitre III .....	62
Résultats expérimentaux : .....	62
Caractérisations structurales.....	62
Introduction .....	62
III.1 Echantillons fabriqués (différentes séries) .....	62
III.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR) .....	64
III.2.A Incidence de Brewster .....	64
III.2.A.1 Effet de la densité de puissance sur la cathode de silicium :.....	64
III.2.A.2 Effet de la température de dépôt : .....	68
III.2.A.3 Effet de l'épaisseur : .....	69
III.2.A.4 Effet de la température de recuit : .....	70
III.2.A.5 Effet de la densité de puissance sur la cathode de silice : .....	71
Discussion .....	72
III.2.B Incidence normale .....	74
III.2.B.1 Influence de $DP_{Si}^{RF}$ sur la position du mode de vibration TO3.....	74
III.2.B.2 Epaisseur et excès de Si.....	78
III.3 Dispersion d'Energie des photons X (EDX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	80
III.4 Microscopie Electronique en Transmission de Haute Résolution (METHR)..	82
III.5 SIMS (Concentration d'Er) et XPS (excès de Si) .....	85
Références .....	88
Chapitre IV .....	89
Résultats expérimentaux : .....	89
Caractérisations optiques.....	89
Introduction .....	89
IV.1 Ellipsométrie spectroscopique.....	89
IV.2 M-lines .....	91
IV.2.a Comparaison entre M-lines et ellipsométrie .....	93
IV.2.b M-lines et FTIR .....	94
IV.3 Photoluminescence.....	95
IV.3.a Mise en évidence du transfert d'énergie Ngs-Si-Er .....	95
IV.3.b Effets de l'excès de Si et de la température de recuit sur l'émission des ions Er et de sa durée de vie. ....	97
IV.3.c Effet de la température du substrat ( $T_s$ ).....	102
IV.3.d Variation de $I_{PL}^{Er}$ avec le flux de photons.....	104
Bilan .....	105
IV.4 Effet de l'excès de Si et de la température de recuit sur l'émission des ions Er pour les Série B et C.....	106
IV.4.1 Effet de la pression du plasma et la température de recuit sur $I_{PL}^{Er}$ pour la Série D.....	108
IV.4.2 Effets de l'excès de Si et de la température de recuit sur la durée de vie de l'émission pour les Série B, C et D .....	109
IV.4.3 Effet de la concentration d'Er sur son émission pour les Séries A <sub>2</sub> , B, C et D.... .....	111
IV.5 Emission des Ngs-Si dans le visible.....	113

IV.6	Variation de la durée de vie de l'émission à 1,54 $\mu\text{m}$ avec le flux $\Phi$ . Détermination de la section efficace d'excitation <i>effective</i> de l'ion $\text{Er}^{3+}$ . ....	115
IV.7	Recuit dans une nouvelle condition .....	117
Bilan	.....	119
IV.8	Excitation à résonance ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ).....	119
IV.9	Fraction d'ions Er couplés aux Ngs-Si.....	120
Conclusion	.....	124
Références	.....	125
Chapitre V	.....	127
Applications optiques et électriques.....		127
Introduction	.....	127
V.A	Excitation optique (Guide d'onde).....	127
V.A.1	Structure d'un guide d'onde.....	128
V.A.1.1	Premières mesures de pertes optiques.....	129
V.A.1.2	Spot d'excitation déplacé (Shift excitation spot : SES) .....	129
V.A.2	Design et simulation du guide ruban.....	131
V.A.2.1	Le confinement vertical.....	131
V.A.2.2	Pertes par fuites – Facteur de pénétration .....	132
V.A.2.3	Le confinement latéral.....	133
V.A.3	Perte de propagation.....	135
V.A.4	Pertes d'insertion.....	136
V.A.5	Perte par CCA : Pompe – sonde.....	138
V.B	Excitation électrique.....	139
V.B.1	Photoluminescence.....	140
V.B.2	Dépôt d'électrodes.....	140
V.B.3	Propriétés de conduction .....	141
V.B.4	Mécanisme de conduction.....	142
V.B.5	Electroluminescence.....	144
V.B.6	Mécanisme d'excitation .....	145
Conclusion	.....	146
Références	.....	147
Conclusion et perspectives	.....	148

# Introduction générale

Depuis la découverte en 1990 d'une émission intense dans le domaine du visible à partir du silicium poreux, attribuée au confinement quantique des porteurs au sein du silicium nanométrique, d'immenses efforts ont été consacrés à l'étude des propriétés d'émission de ces nanostructures. L'objectif est d'aboutir à la fabrication de dispositifs photoniques compatibles avec la technologie de silicium pour combiner sur une même plaquette les deux fonctions microélectroniques et photoniques. Les applications sont multiples et nombreuses allant de la communication optique aux connexions optiques intra- et inter-chips pour surmonter l'échauffement local des circuits et augmenter la fréquence d'horloge. Les études menées ont porté sur l'effet de taille de la nanostructure, sur la qualité et la nature de la matrice hôte, l'interface Si/matrice, etc. L'émission de photons sur une large gamme de longueur d'onde autour de 750 nm, résulte de la recombinaison des excitons confinés dans la nanostructure, appelé confinement quantique des porteurs, comme déjà indiqué. Outre les propriétés d'émission de ces nanocristaux de Si (nc-Si), il a été découvert en 1994 qu'ils peuvent jouer le rôle de sensibilisateur efficace des ions Er lorsqu'ils co-existent tous les deux dans une matrice telle que la silice (SiO<sub>2</sub>). Ainsi, les ions Er<sup>3+</sup> présents dans une matrice de silice enrichie en silicium bénéficient d'une excitation indirecte des nc-Si proches formés lors d'un recuit approprié. Ce processus d'excitation indirecte se fait via un transfert efficace d'énergie des nc-Si vers l'ion Er<sup>3+</sup> et permet ainsi d'augmenter d'environ deux ordres de grandeur l'intensité de la photoluminescence des ions Er à 1,54 μm. Cette émission correspond à la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  de l'ion Er<sup>3+</sup> qui a été adoptée depuis les années 80 comme la longueur d'onde standard des télécommunications, car elle est faiblement absorbée par la fibre optique de silice.

Grâce à cette interaction entre les nc-Si et les ions Er, la section efficace effective de l'Er<sup>3+</sup> est augmentée de 3-4 ordres de grandeur, par rapport à celle de l'Er<sup>3+</sup> dans la silice pure qui est de l'ordre de 10<sup>-21</sup> cm<sup>2</sup>. De plus, l'introduction d'un excès de Si dans une couche de silice augmente, d'une part, son indice de réfraction pour un meilleur confinement optique de la lumière guidée, et favorise, d'autre part, l'injection et le transport des porteurs lors d'une excitation électrique.

Ce travail de cette thèse a été effectué au sein de l'équipe NIMPH (Nanostructure Intégrées pour la Microélectronique et la Photonique) du laboratoire CIMAP (Centre de



Recherches sur les Ions, les Matériaux et la Photonique) dans le cadre du projet européen LANCER (Light Amplifiers with Nanoclusters and Erbium), (FP6-IST .33574).

Le but de ce travail est de développer une nouvelle approche de pulvérisation magnétron radiofréquence, en vue d'optimiser les paramètres de fabrication d'un matériau diélectrique à base de silicium dopé à l'Erbium, pour maximiser le couplage Er-Si-nc. L'objectif est de rendre maximale la proportion d'ions Er bénéficiant de l'excitation indirecte via les nc-Si, dans le but de fabriquer des dispositifs photoniques performants, compacts et à faible coût, tels qu'un amplificateur planaire et un laser. Ces deux dispositifs constituent l'objectif du projet LANCER. Le matériau étudié dans cette thèse doit donc contenir des concentrations optimales de silicium et d'erbium pour que leur interaction soit efficace. Jusqu'à présent, les efforts qui ont été consacrés sur ce sujet n'ont pas atteint les buts envisagés dont notamment l'obtention d'un gain notable dans une structure amplificatrice. La difficulté réside toujours dans l'obtention d'un matériau formant le milieu actif de structure optimale. Ceci exige la connaissance et la maîtrise des interactions entre les constituants du matériau étudié qui sera utilisé pour la fabrication des dispositifs déjà cités et pouvant être excité optiquement et/ou électriquement.

Le présent travail porte donc sur l'élaboration et l'optimisation du couplage Si-Er dans des couches minces de Si/SiO<sub>2</sub>-Er fabriquées par la pulvérisation magnétron de trois cibles confocales. Le manuscrit est découpé en cinq chapitres principaux.

Le premier chapitre est consacré à l'étude de l'état de l'art sur le système Si/SiO<sub>2</sub>-Er et ses applications. Il comporte une description générale de la structure de bandes d'un semi-conducteur, avec une attention particulière portée sur le silicium et ses propriétés physiques lorsqu'il est sous forme nanométrique. Ensuite il traite du cas des ions Er<sup>3+</sup> et des interactions existantes entre le Si et l'Er. Enfin, il présente l'aspect applications - dispositifs basés sur des systèmes Si/SiO<sub>2</sub>.

Le second chapitre détaille les différentes techniques qui ont été utilisées pour l'élaboration et les caractérisations des couches. Il est divisé en trois parties : la première est consacrée à la description de la technique de pulvérisation magnétron radiofréquence ; la deuxième traite des différents outils de caractérisations structurale et compositionnelle qui ont été utilisées pour l'analyse des couches minces fabriquées ; enfin, la troisième partie décrit les dispositifs employés pour la caractérisation optique de nos échantillons.

Le troisième chapitre porte sur les caractérisations structurales et compositionnelles des différentes séries d'échantillons élaborées. Ces caractéristiques sont déterminées par le biais des techniques expérimentales FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy), EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry), MET (microscopie électronique en transmission), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), et SIMS (Secondary ion mass spectrometry). La structure de la couche et sa teneur en excès de Si ont été déterminées et analysées. Les résultats des observations effectuées en MET, ainsi que les analyses SIMS et EDX sont présentés pour mettre en évidence la microstructure de nos films à l'échelle microscopique.

Les propriétés optiques de nos échantillons sont présentées dans le quatrième chapitre. La première partie du chapitre est consacrée à l'étude de l'indice de réfraction et la détermination des épaisseurs, tels qu'obtenus par l'ellipsométrie spectroscopique et la technique de M-lines. La deuxième partie est dédiée à l'étude des propriétés de photoluminescence des ions  $\text{Er}^{3+}$  lors d'une excitation indirecte via le Si.

Enfin, le dernier chapitre de ce travail est consacré à la présentation de dispositifs fabriqués à partir des compositions optimales obtenues. Il est divisé en deux parties. La première concerne l'étude d'un amplificateur optique excité optiquement, alors que la deuxième porte sur l'optimisation et l'étude des mécanismes gouvernant l'émission de la lumière dans le cas de diodes électroluminescentes.

# Chapitre I

## Etude bibliographique

### Introduction

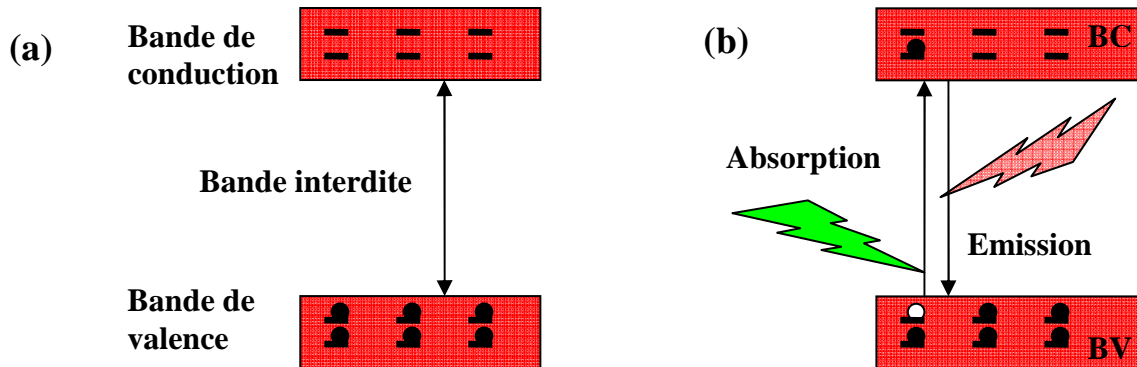
Dans ce chapitre, une étude bibliographique du système Si-SiO<sub>2</sub> dopé à l'Er est décrite. Le but est de dresser un état des lieux des différentes interprétations et divers modèles visant à comprendre les interactions entre le nanograin de Si et l'ion Er<sup>3+</sup>. Bien entendu, cette approche s'appuie sur une synthèse des derniers résultats dans ce domaine, et sera également utile pour interpréter et discuter nos résultats qui seront décrits dans les chapitres III et IV.

Cette étude est composée de trois parties : (i) la première partie est une description générale de la structure de bandes d'un semi-conducteur et les dopages possibles, avec une attention particulière portée sur le silicium et ses propriétés physiques lorsqu'il est sous forme nanométrique, (ii) la deuxième partie traite du cas des ions Er et des interactions existantes entre le Si et l'Er, et enfin (iii) la dernière partie traite de l'aspect applications - dispositifs basés sur des systèmes Si-SiO<sub>2</sub>.

### I.1 Semi-conducteurs : structure de bandes - cas du silicium

Un semi-conducteur est formé d'une bande de valence constituée des états électroniques occupés par des électrons, et d'une bande de conduction contenant des états électroniques qui sont vacants à 0K. Ces deux bandes sont séparées par une troisième bande dite interdite ou gap du matériau, qui ne comporte aucun état lorsque le matériau est un cristal parfait, c'est à dire pur et sans défaut. Cette structure est schématisée dans la figure I.1 (a). La largeur en énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) est la différence d'énergie entre les extrémités des deux bandes qui la limitent ; elle est donnée par la relation  $E_g = E_c - E_v$  dans laquelle,  $E_c$  et  $E_v$  sont respectivement les énergies du bas (minimum) de la bande de conduction et du haut (maximum) de la bande de valence. Notons que pour les semi-conducteurs cristallins massifs, l'énergie de transition d'une bande à une autre est égale à celle de la bande interdite. Pour les semi-conducteurs ayant une valeur de  $E_g$  faible, une agitation thermique suffit pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, alors que pour ceux ayant un

gap  $E_g$  plus élevé, d'autres sources d'excitation telles qu'une excitation électrique ou optique sont nécessaires. Lorsqu'une telle excitation est suffisante ( $\geq E_g$ ), l'électron passe de la bande de valence à la bande de conduction laissant un trou se comportant comme une charge positive dans la bande de valence. L'électron excité et le trou créé forment ce qu'on appelle un exciton. L'électron et le trou restent en interaction coulombienne et peuvent se recombiner de façon radiative, en émettant un photon dont l'énergie correspond à la transition entre les deux bandes, comme le montre la figure I.1 (b).

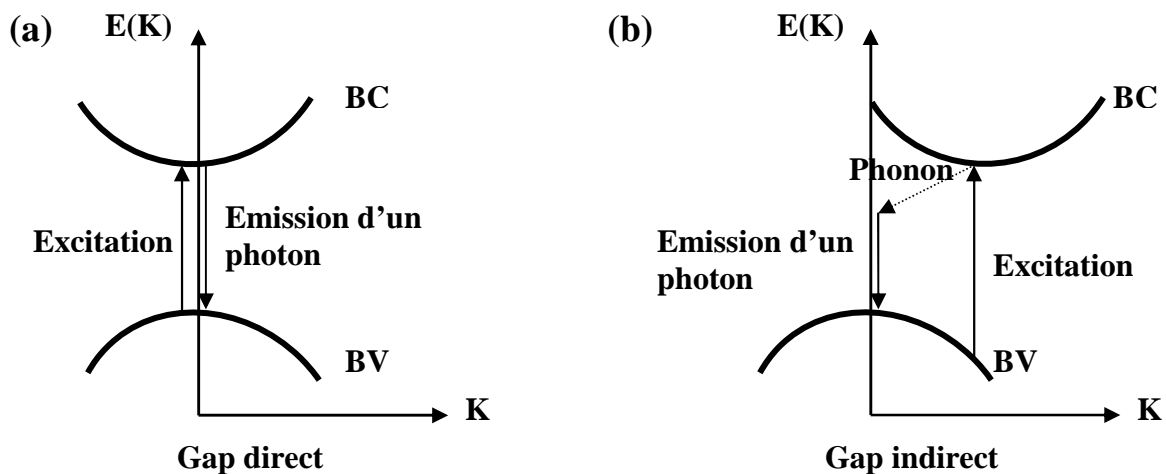


**Figure I.1 :** (a) Schématisation de la structure d'un semi-conducteur : à 0K, les états de la bande de valence sont occupés par les électrons et ceux de la bande de conduction sont vacants ; les deux bandes sont séparées par une bande interdite. (b) L'absorption de l'énergie fait passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, puis cet électron relaxe vers son état fondamental en émettant de l'énergie.

Deux catégories de semi-conducteurs existent : les intrinsèques et les extrinsèques. Les premiers sont des matériaux purs, considérés comme exempts de toute impureté ou autre défaut de composition. Dans ce cas, à chaque électron dans la bande de conduction correspond un trou dans la bande de valence :  $n = p$  où,  $n$  est le nombre d'électrons dans la bande de conduction et  $p$  est le nombre de trous dans la bande de valence. Cette catégorie de semi-conducteurs est peu utilisée car peu conducteurs. Concernant les extrinsèques, il s'agit de semi-conducteurs intrinsèques dopés avec des impuretés choisies de façon à créer un excès de porteurs (électrons ou trous) pour une faible excitation ou agitation thermique. Si après dopage, les électrons sont les porteurs majoritaires et les trous sont les minoritaires, le semi-conducteur est considéré de type  $n$ . Dans le cas contraire, il sera de type  $p$ . Ces dopages améliorent la conductivité des matériaux qui s'opère alors, soit par les électrons, soit par les trous, et permet ainsi la réalisation de jonction  $p - n$  qui joue un rôle central dans les dispositifs électroniques.

Concernant la structure de bandes, les semi-conducteurs se caractérisent par deux familles, celle des matériaux à gap direct et celle des matériaux à gap indirect. On parle d'un semi-conducteur à gap direct quand le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum

de la bande de conduction ( $BC$ ) se situent sur le même point de l'axe du vecteur d'onde  $K$ , comme montré sur le diagramme de la figure I.2 (a). Dans le cas où le maximum de  $BV$  et le minimum de  $BC$  ne se situent pas sur le même point de l'axe de vecteur d'onde  $K$ , comme montré sur le diagramme  $E(K)$  de la figure I.2 (b), on parle alors d'un semi-conducteur à gap indirect. Comme les transitions inter-bandes doivent obéir à la règle de conservation de la quantité de mouvement  $\vec{p}$  et donc du vecteur d'onde ( $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ), la transition  $BC$ - $BV$  dans un semi-conducteur à gap indirect nécessite un troisième corps tel qu'un phonon de quantité de mouvement  $\hbar\vec{k}_{ph}$ , permettant de satisfaire  $\hbar\vec{k}_e = \hbar\vec{k}_i + \hbar\vec{k}_{ph}$ .



**Figure I.2:** Représentation schématique de la structure de bande dans l'espace des vecteurs d'onde. (a) Semi-conducteur à gap direct. (b) Semi-conducteur à gap indirect.

### I.1.1 Le silicium

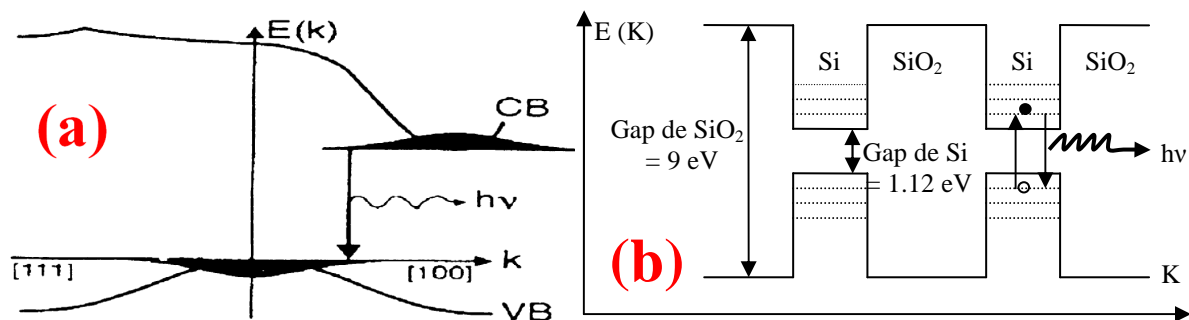
Le silicium est le matériau le plus utilisé dans l'industrie microélectronique [1,2]. L'intégration de composants optoélectroniques dans les plaquettes (wafers) des circuits intégrés de silicium est particulièrement intéressante, notamment dans une optique de performance des applications optoélectroniques et de réduction des coûts. Le Si massif est considéré comme un piètre émetteur de lumière à cause de son gap indirect, ce qui empêche son utilisation comme source de lumière. De plus, son faible gap  $E_g = 1,12$  eV n'autorise pas d'émission dans le visible.

Les premières applications utilisant le Si commencèrent avec la réalisation des transistors, marquant le début d'une « ère technologique » du Si. Les premiers transistors à base de Si ont été fabriqués en 1954, et cela a ouvert la voie à de nombreuses applications en

électronique et microélectronique [3,4]. Mais les travaux visant à développer des applications optiques à partir de systèmes à base de Si n'ont commencé à se multiplier qu'après la démonstration par *Canham* en 1990 [5] d'une photoluminescence efficace dans le visible et à température ambiante à partir du Si poreux. Cette émission a été attribuée au confinement quantique des porteurs dans le cristal nanométrique (le nanocristal) de silicium [6].

### I.1.2 Le silicium nanométrique dans une matrice de silice

Depuis une dizaine d'années, d'énormes efforts ont été fournis sur la structure Si/SiO<sub>2</sub> dans laquelle les nanograins (Ngs) de Si présentent une taille inférieure à la taille critique (~5nm) de confinement quantique [7,8], c'est à dire bien inférieure au rayon de Bohr de l'exciton dans le silicium. Dans cette structure composite, le Si a montré une capacité à émettre de la lumière [9-16], ouvrant ainsi des perspectives d'applications dans le domaine de l'optoélectronique [17,18]. En effet, le confinement des porteurs dans un grain nanométrique conduit à l'étalement de leurs fonctions d'onde dans l'espace des vecteurs d'onde, augmentant ainsi la probabilité des transitions directes (Figure I.3 (a)). Cette caractéristique accroît fortement l'efficacité des émissions optiques. De plus, le confinement des porteurs induit une plus grande séparation entre leurs niveaux d'énergie, élargissant de fait le gap du Si nanométrique qui se trouve ainsi capable d'émettre dans le visible (Figure I.3 (b)). Ces aspects sont décrits dans la Ref. 18.



**Figure I.3 :** (a) À l'échelle nanométrique la transition devient directe due à l'étalement des courbures des bandes. (b) schématisation de la structure Si/SiO<sub>2</sub> dont l'énergie de transition est supérieure à celle du gap.

Des études ont montré que grâce au confinement des porteurs, le spectre de photoluminescence (PL) du Si présente un décalage vers des valeurs d'énergie plus élevées pour des tailles des Ngs-Si décroissantes [7,8,19,20]. Le spectre de PL généralement reporté met en évidence un tel décalage de la bande d'émission dans le visible entre 850 nm et 410 nm pour des tailles décroissantes du nanocristal (Figure I.4). La largeur à mi-hauteur de chacune des bandes qui correspond à une taille moyenne donnée de nanograin de Si est

d'environ 160 nm; elle est le plus souvent attribuée à une dispersion en taille de ces Ngs-Si. A noter cependant que la section efficace d'absorption du nanograin de Si,  $\sigma_{Si}$ , est de quelques  $10^{-16} \text{ cm}^2$  pour des émissions entre 650 et 850 nm [21,22].

Actuellement, le Si nanométrique est considéré comme un émetteur de lumière dans le rouge et pourrait intervenir dans la fabrication des dispositifs optiques et optoélectroniques [8,18]. Bien que controversé, un gain optique a été reporté dans des couches de silice renfermant des nanocristaux de Si [23].

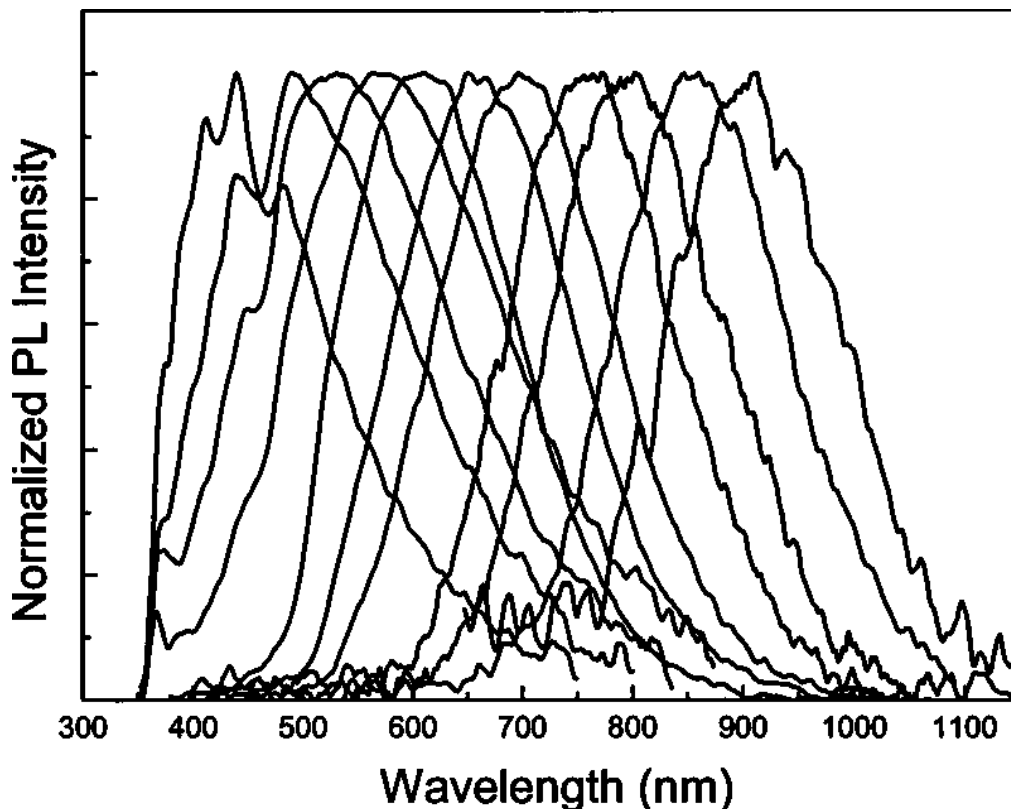
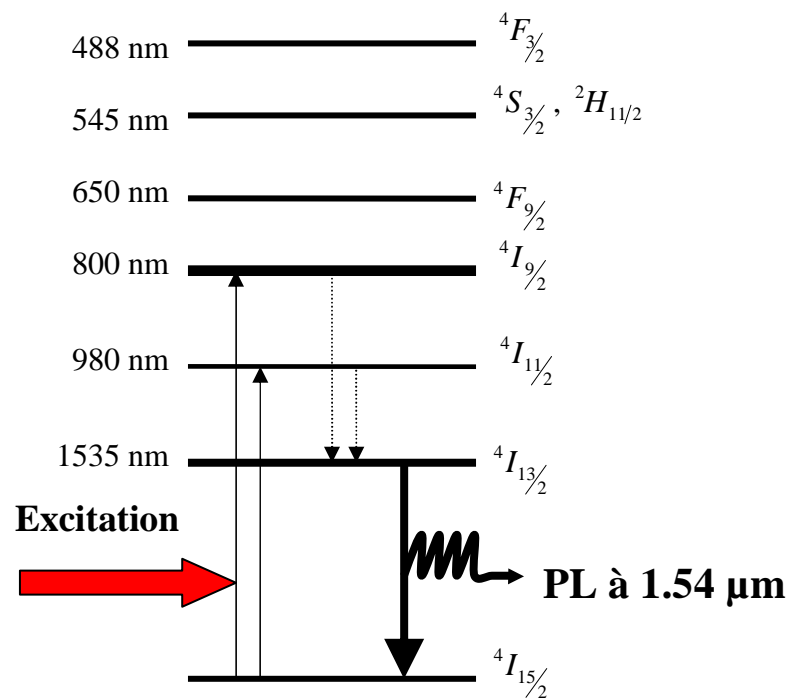


Figure I.4 : Evolution typique du spectre d'émission des Ngs-Si en fonction de leur taille moyenne [20].

## I.2 L'erbium dans la silice

La silice dopée à l'erbium (Er) a été très étudiée pour des applications dans le domaine des télécommunications [24]. Elle est utilisée comme un milieu actif émettant et amplifiant la lumière dans les guides d'onde [25,26]. En effet, l'émission à  $1,54 \mu\text{m}$  résultant de la transition interne  $4f$  du premier niveau excité  $^4I_{13/2}$  au niveau fondamental  $^4I_{15/2}$  [27,28] (Fig I.5), est devenue la longueur d'onde standard des télécommunications en raison de sa faible absorption par la silice constituant la fibre optique. Cette dernière est largement utilisée comme amplificateur optique dopée à l'Er [29,30], avec une perte de propagation de 0,2

dB/km (figure I.6). Cela fait de l'Er un émetteur prometteur de lumière pour lequel de nouvelles applications liées aux télécommunications où de nouveaux dispositifs sont en constant développement. Néanmoins, les caractéristiques optiques de l'ion Er dans une matrice de silice sont limitées par deux facteurs : (i) le premier est sa faible section efficace d'absorption ( $\sigma_{\text{abs}} \sim 10^{-20} - 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) [31,32] (figure 1.7) qui nécessite une source de lumière de forte puissance pour inverser la population, (ii) le second facteur est lié à la faible solubilité de l'Er dans la silice ( $10^{18} \text{ at/cm}^3$ ) qui conduit à une dimérisation/ségrégation des ions Er [33] responsable d'effets nuisibles (cooperative up-conversion, concentration quenching). Une incorporation hors équilibre des ions Er dans la silice permet d'atteindre une concentration d'Er de l'ordre de  $10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$  avant d'observer les phénomènes préjudiciables susmentionnés. Ces derniers sont brièvement décrits dans les deux paragraphes qui suivent.



**Figure I.5 :** Illustration schématique pour les niveaux d'absorption de l'Er, l'excitation promeut les électrons dans les niveaux excités, et puis ils se désexcitent en émettant à 1.54 μm.



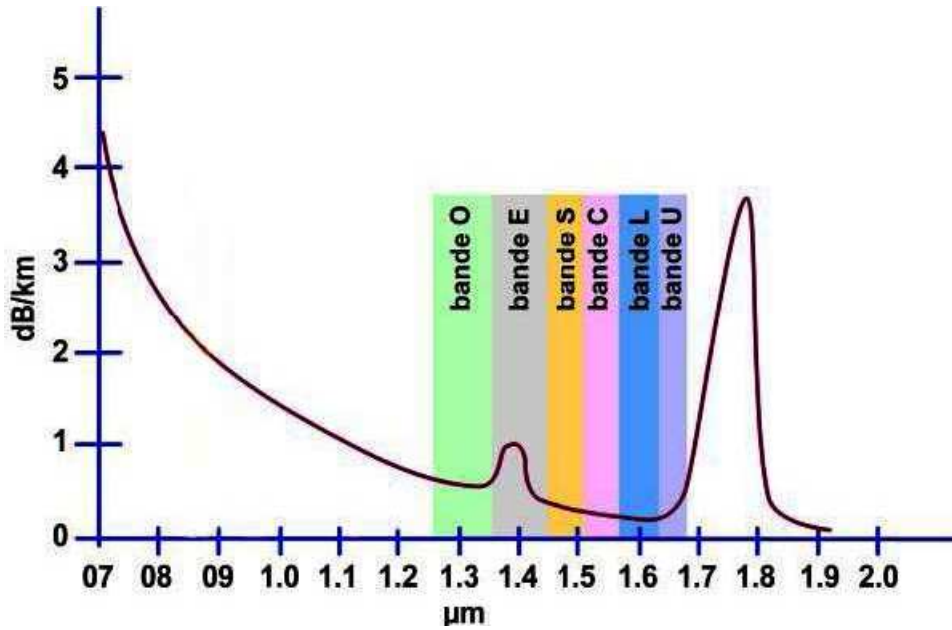


Figure I. 6 : Spectre de propagation de perte dans une couche de  $\text{SiO}_2$ , un minimum d'absorption est montré dans les bandes C, dont la longueur d'onde  $1.54 \mu\text{m}$  est comprise.

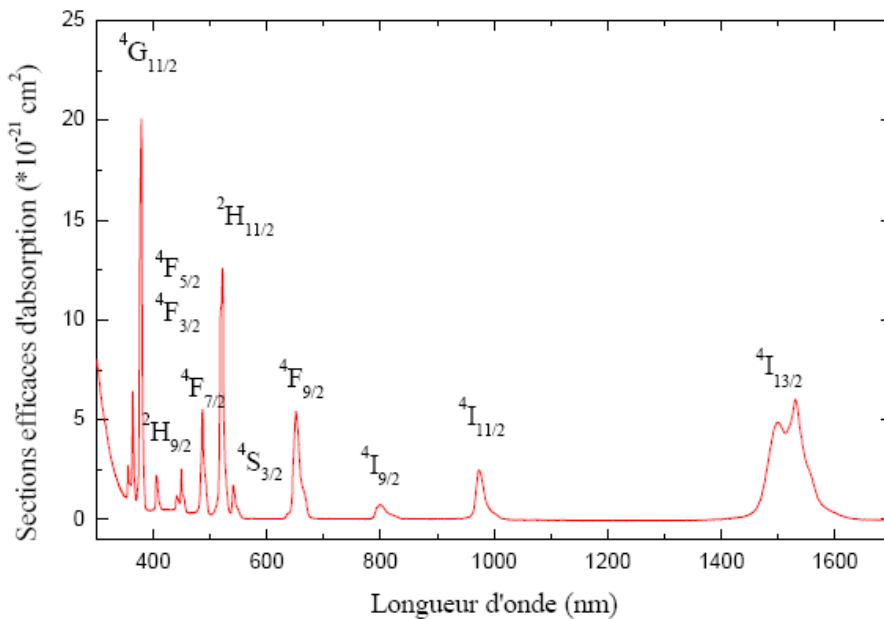


Figure I.7 : spectre de la section efficace d'absorption de l'Er dans un verre fluoré [34].

### I.2.1 Coopérative up-conversion (CUC)

Le phénomène d'up conversion résulte de l'interaction entre des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans leurs états excités. Lorsque l'un de ces ions se désexcite, il peut céder nonradiativement son énergie à un autre ion voisin se trouvant également dans un état excité (Figure 1.8) mais qui accède ainsi aux états excités plus élevés. Ainsi, le processus dit « d'up conversion » dépeuple le niveau  $^4I_{13/2}$ , au détriment de l'émission à  $1,54 \mu\text{m}$ , mais pour peupler les états excités élevés

de l'ion voisin. Ce type de transfert d'énergie est associé d'une manière directe aux fortes concentrations d'Er dans le matériau, conduisant à leur dimérisation/ségrégation. Ce phénomène commence à être observé pour des concentrations en Er supérieures à  $2 \times 10^{20}$   $\text{at.cm}^{-3}$  [25].

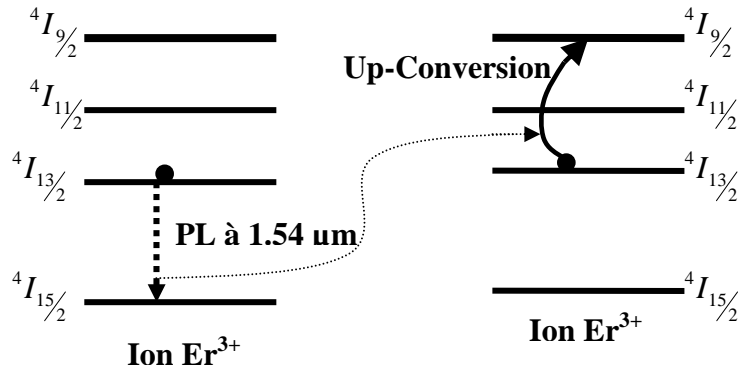


Figure I.8 : représentation schématique du phénomène de « cooperative up-conversion ».

## I.2.2 Concentration quenching

Dans ce type d'interaction, un ion  $\text{Er}^{3+}$  se désexcite au profit d'un autre ion Er proche lequel peut également se désexciter au profit d'un troisième ion et ainsi de suite. L'enchaînement possible d'un tel processus augmente les chances de rencontre avec un défaut qui éteint (quench) la radiation. Comme son nom l'indique, cet effet est dû à la forte concentration d'Er (Figure 1.9).

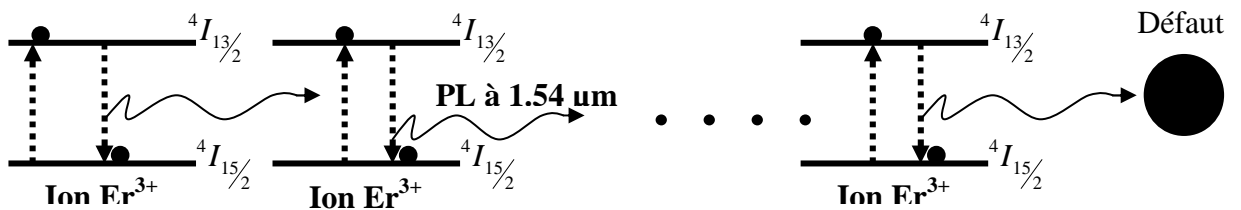


Figure I.9 : Approche schématique du phénomène concentration quenching.

Cependant, les efforts se sont multipliés pour trouver une solution aux problèmes évoqués ci-dessus (faible section efficace et processus préjudiciables liés à la concentration d'Er). La première tentative consistait à incorporer de l'Er dans du Si monocristallin massif, qui sera décrite rapidement juste après, puis dans le Si nanostructuré qui sera décrite par la suite.

### I.2.3 Er dans le Si monocristallin

L'excitation de l'Er dans le silicium monocristallin massif est un processus indirect qui se produit par interaction avec les porteurs photogénérés dans le cristal [35]. La section efficace d'absorption de l'Er liée à ce processus d'excitation indirecte est de 5-6 ordres de grandeur supérieure ( $10^{-15} \text{ cm}^2$ ) [36] à celle de l'Er dans  $\text{SiO}_2$ . Ce processus est décrit comme résultant du piégeage des excitons sur un niveau électronique créé par l'Er dans le gap du Si [37,38], suivi d'un transfert Auger vers l'ion Er [39]. Cependant, malgré sa grande section efficace d'absorption, sa PL à l'ambiante est très faible, 4 ordres de grandeur plus faible que sa PL à 12K [40]. Ceci est dû principalement à un processus de désexcitation non radiatif de l'Er avec transfert de l'énergie vers le silicium. Un tel transfert promeut un électron de la bande de valence vers l'état piège (voir figure 1.10). Ce processus est appelé 'transfert d'énergie inverse'.

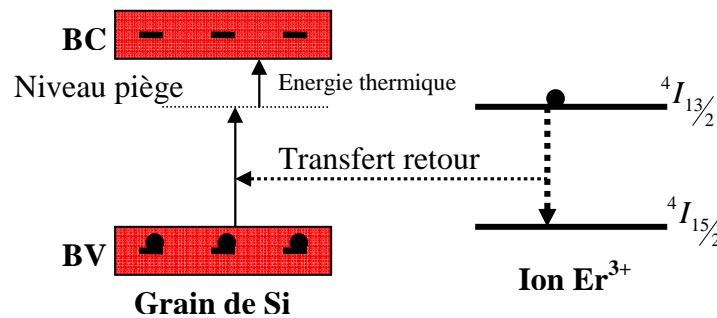


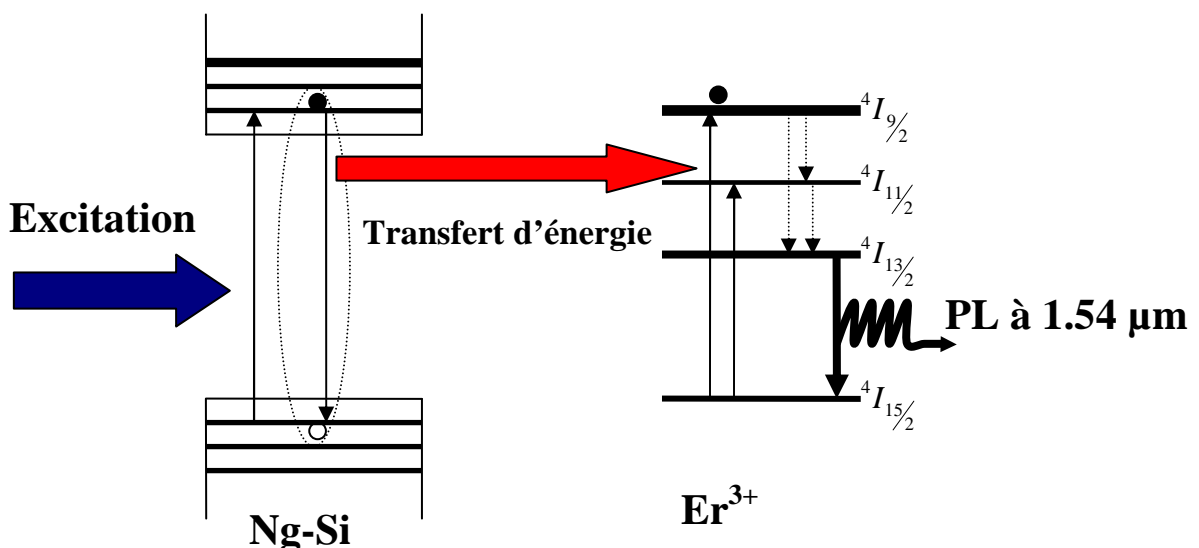
Figure I.10 : Représentation schématique du processus de transfert d'énergie inverse

### I.3 Erbium et nanograin de silicium dans une matrice de silice

Les couches de silice enrichie en silicium (SES) dopées à l'Er ont été particulièrement étudiées ces dix dernières années. De telles couches permettent de combiner les deux avantages de la silice et du silicium : absence de transfert d'énergie inverse à cause du large gap de la silice et excitation *effective* élevée de l'Er, rappelant celle prévalant dans le silicium monocristallin, en raison de la grande section efficace d'absorption des nanograins de Si jouant le rôle de sensibilisateurs des ions Er dans ce matériau. En effet, l'excitation *effective* de l'Er dans SES a été trouvée environ 4 ordres de grandeur plus importante lorsqu'il bénéficie de l'excitation indirecte via le nanograin (Ng-Si) voisin. Cet aspect sera détaillé plus loin. Le SES dopé Er est apparu donc très prometteur comme milieu amplificateur pour des applications liées aux télécommunications [41-46]. Cet attrait pour le système SES-Er est

directement issu de l'observation par Kenyon et al en 1994 [41] qui ont rapporté que la présence de nanograins de Si (Ngs-Si) dans une matrice de silice dopée avec des ions Er augmente fortement l'émission de ces derniers [41]. Dans cette étude, deux émissions ont été mises en évidence à température ambiante. La première correspond à la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  de l'Er avec un pic à 1,535  $\mu\text{m}$  et a été détectée même sous excitation non résonante (476nm) du système SES:Er. La deuxième correspond à un large spectre dans le visible dû à l'émission des nanoclusters de Si présents dans la matrice de  $\text{SiO}_2$ .

Cette observation indique que les ions Er ont été excités de façon indirecte, et plus précisément via les nanograins de Si, moyennant un mécanisme rapide de transfert d'énergie [43,44]. Ce processus a été décrit comme suit : après excitation d'un nanograin Si par des photons suffisamment énergétiques, un exciton se forme au sein du Si puis se désexcite en transférant son énergie à l'ion Er voisin. L'électron du niveau fondamental de l'Er ( $I_{15/2}$ ) se trouve promu vers le niveau excité correspondant à l'apport d'énergie transférée. Comme la recombinaison de l'exciton dans Ng-Si ou via la liaison Si=O à l'interface [47] donne lieu à la luminescence typique à 800nm, le transfert d'énergie résonnant se produit vers le niveau  $I_{9/2}$  suivie d'une relaxation rapide vers le niveau  $I_{11/2}$ . Il s'ensuit une émission à 980nm ou une relaxation vers l'état métastable  $I_{13/2}$  et l'émission à 1,54  $\mu\text{m}$  par retour au niveau fondamental (Fig.I.11). Ce processus de transfert d'énergie se produit durant 1 à 2  $\mu\text{s}$  [44,48,49].



**Figure I.11 :** approche schématique du phénomène de transfert d'énergie entre un nanocluster de Si et un ion  $\text{Er}^{3+}$ .

De nombreuses études ont été effectuées sur le couplage entre les ions Er et les sensibilisateurs Ngs-Si. Les principales caractéristiques de ce couplage peuvent être résumées par :

1. Une augmentation de la section efficace d'excitation *effective* de l'Er de quatre ordres de grandeur environ [44, 46, 50-52] par rapport à l'excitation directe de l'Er dans SiO<sub>2</sub>. Elle est trouvée de l'ordre de  $\sim 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> pour une excitation à 476nm, une valeur qui correspond à la section efficace d'absorption des Ngs-Si [21,22].
2. Le Ng-Si absorbe sur une large bande, autorisant ainsi l'utilisation d'une simple lampe ou diode de faible coût comme source d'excitation, en lieu et place du laser onéreux de forte puissance employé pour l'excitation directe de l'Er dans la silice.
3. L'excitation *effective* importante de l'Er rend possible la réduction de la taille des composants photoniques (amplificateur planaire, laser, LED, ..) jusqu'à des dimensions compatibles avec leur intégration. Etant donnée leur compatibilité CMOS, cette intégration permettrait de combiner sur une même plaquette les deux fonctions microélectroniques et photoniques.
4. L'effet sensibilisateur des Ngs-Si est indépendant de leur nature, amorphe ou cristalline [45, 46], pourvu que leur taille soit inférieure à 4nm [53].
5. Le couplage entre les ions Er et les Ngs-Si est régi par leur distance de séparation. La distance critique d'interaction a été trouvée très faible, de l'ordre de 0,5 nm pour les Ngs-Si amorphes [53,54] et de 2-3 nm pour les Ngs-Si cristallisés [53]. Cette très faible distance d'interaction est suspectée être à l'origine de la faible fraction d'Er couplé rapportée récemment [55].

Sur un autre plan, l'enrichissement de la silice avec un excès de Si permet l'amélioration de certains aspects tels que :

- l'accroissement du confinement optique dans la couche active SES dopée Er en raison de l'augmentation de son indice par rapport à la couche de revêtement (cladding).
- l'injection et le transport des porteurs lors de l'excitation électrique.

### **I.3.1 Effets de l'excès de Si dans la couche**

Etant donné le rôle très important du nanograin de Si comme sensibilisateur pour les ions  $\text{Er}^{3+}$ , l'incorporation d'un excès de Si dans la couche est donc indispensable pour bénéficier de la forte absorption des Ngs-Si lors de l'excitation indirecte et efficace des ions Er, comme évoqué plus haut. Néanmoins, la présence du Si doit répondre à deux exigences :

- la densité des sensibilisateurs à base de Si (Ngs-Si ou autres) doit être suffisamment élevée pour assurer un couplage efficace avec le maximum d'ions Er
- la présence des Ngs-Si a été trouvée induire une perte due à l'absorption des porteurs confinés (confined carriers absorption – CCA). Un aspect qui sera décrit plus bas et qui implique une possible minimisation de cette perte par CCA via la formation de très petits sensibilisateurs qui doivent, en outre, être couplés aux ions Er. A cet égard, une étude récente [56] montre que des sensibilisateurs d'échelle atomique sont formés par des recuits assez courts (100s) et semblent dominer le processus de transfert d'énergie vers les ions Er. De tels relais d'excitation seraient, à notre avis, de bons candidats pour réduire efficacement les pertes par CCA.

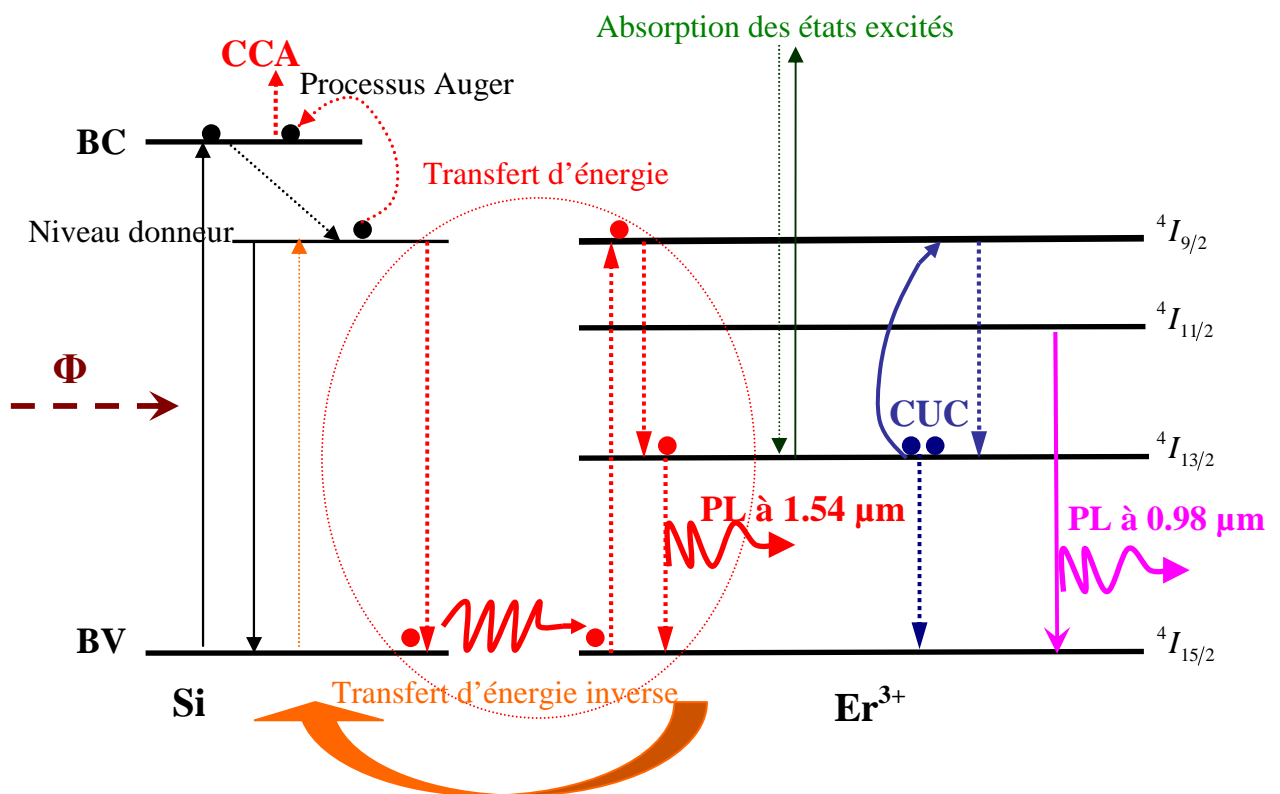
### **I.3.2 Nombre d'Er excitable par un nanograin de Si**

Un des aspects importants liés au couplage entre les Ng-Si et les ions Er consiste à connaître la fraction d'ions Er excitables par un Ng-Si. Il a été suggéré dans un premier temps qu'un nanocristal de Si seul peut exciter  $\sim 1-2 \text{ Er}^{3+}$  seulement [33]. Par conséquent, le nombre maximum d'ions excitables serait équivalent à celui des nanocristaux présents dans le matériau. Des mesures expérimentales reportées plus tard ont montré qu'un Ng-Si est potentiellement capable d'exciter des dizaines d'ions  $\text{Er}^{3+}$  se trouvant dans son environnement proche [59].

### **I.3.3 Bilan des processus d'excitation et de désexcitation des ions Er**

La recombinaison des excitons dans la nanostructure de Si est à l'origine de l'excitation des ions Er. L'absorption de cette énergie de recombinaison peut promouvoir les électrons  $4f$

du niveau fondamental de l'Er ( $^4I_{15/2}$ ) vers les niveaux excités ( $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  et  $^4I_{9/2}$ ). De la même façon que le Si, les électrons de l'Er se désexcitent non-radiativement suivant les transitions :  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  et  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ , et puis radiativement après un certain temps caractéristique vers l'état fondamental à partir des états excités  $^4I_{11/2}$  et  $^4I_{13/2}$  :  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ou  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , en émettant un photon à  $0,98 \mu\text{m}$  ou à  $1,54 \mu\text{m}$ , respectivement. Outre ces processus, des mécanismes responsables de perte ou de réduction du rendement, tels que le CCA et le CUP auparavant mentionné, peuvent également se produire. Le schéma présenté sur la figure I.12 résume et illustre l'ensemble de ces processus.

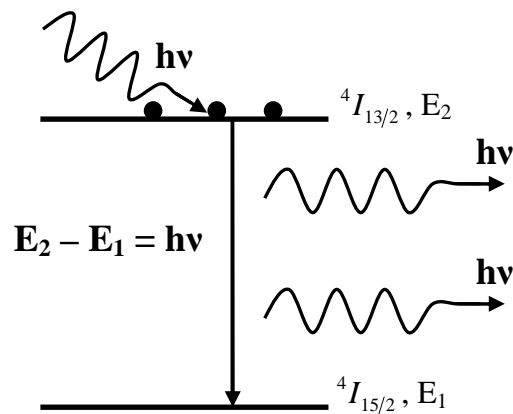


**Figure I.12 :** description schématique du modèle d'interaction entre un nanograin de Si et les ions Er. Il illustre leurs processus d'excitation et de désexcitation, le transfert d'énergie du Ngs-Si vers l'ion Er lui permettant de passer aux niveaux excités. La désexcitation s'accompagne d'émissions à  $0,98 \mu\text{m}$  et/ou  $1,54 \mu\text{m}$ . Ces émissions peuvent être perdues à cause d'effets préjudiciables tels que la CUC, l'absorption des états excités, etc..

## I.4 Amplification optique

Une des applications majeures d'un système contenant des ions Er est l'amplification optique. Nous allons donc rappeler brièvement les bases de l'amplification optique. L'amplification résulte de l'émission stimulée du centre émetteur (Figure I.13), lorsque l'énergie d'excitation est suffisante et autres conditions remplies pour réaliser une inversion

de population. C'est donc lorsque le niveau excité est plus peuplé que le niveau fondamental que le faisceau signal pourra être amplifié.



**Figure 1.13 :** Représentation de l'émission stimulée dans un système à deux niveaux : les électrons excités sont stimulés par une excitation d'énergie  $h\nu$ , au moins égale à l'énergie de transition entre les deux niveaux. Il en résulte l'émission de deux photons possédant une énergie  $h\nu$  chacun.

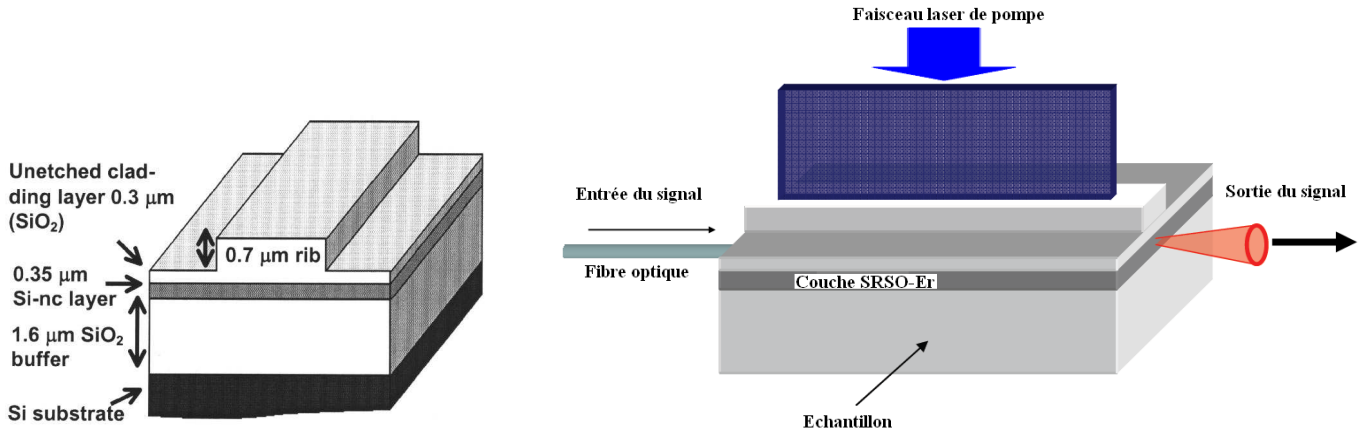
Dans les systèmes SES-Er, l'intérêt est de bénéficier des propriétés d'absorption efficace sur une large bande du Si nanostructuré pour exalter l'émission de l'Er, en vue de fabriquer un amplificateur optique compact et performant. Nous décrivons donc l'état de l'art dans la fabrication et l'étude d'amplificateurs à base de matériaux (silice) co-dopées Ngs-Si et ions Er.

### 1.4.1 Amplificateur optique contenant de Ngs-Si

Parmi les différentes géométries possibles des guides d'ondes, celle usuellement reportée dans la littérature pour ce système Si-SiO<sub>2</sub>-Er est la structure ruban qui est illustrée dans la figure 1.14. Sur un substrat de Si sont déposées successivement : une couche de silice (Buffer), une couche active contenant Ngs-Si et Er, et une troisième couche revêtement (cladding) de silice. La couche active est donc prise en sandwich entre deux couches de silice de moindre indice de réfraction, permettant de confiner la lumière dans la couche active.

L'amplification du signal dans un tel guide est examinée en éclairant l'échantillon par un flux d'excitation (la pompe) supposé assurer l'inversion de la population pour une émission stimulée, conjointement avec l'envoi d'un signal sonde se propageant le long de la couche active qui pourrait être objet d'amplification. Dans ce genre d'expérience dite pompe-sonde, le signal sera amplifié grâce à l'émission stimulée de l'Er (Figure 1.14).





**Figure I.14** : A gauche : Schéma de la structure d'un guide d'onde présentant les différentes couches, leurs compositions et dimensions typique [57]. A droite : Illustration schématique du fonctionnement d'un amplificateur optique [58].

Outre leur rôle de sensibilisateur efficace, les Ngs-Si augmentent l'indice de réfraction de la couche active par rapport à celui de la silice, favorisant ainsi le confinement de la lumière et donc sa propagation à l'intérieur du guide. Certaines études ont rapporté l'obtention d'un gain atteignant 7 dB/cm dans des échantillons contenant des nanocristaux de Si et d'ions Er fabriqués par décomposition en phase vapeur sous résonance cyclotron électronique et pulvérisation d'erbium [58,59].

### 1.4.2 Le gain dans un amplificateur optique

Les mesures du gain sont généralement effectuées à l'aide de l'expérience pompe-sonde (Pump and probe) brièvement décrite plus haut. La longueur d'onde du laser de pompe utilisée est soit  $\lambda = 476$  soit  $\lambda = 488$  nm, qui assure l'excitation de l'Er via les Ngs-Si pour des flux raisonnables concernant la raie résonante 488 nm. Le signal de la sonde est généré par un laser accordable (1,5-1,6  $\mu\text{m}$ ) qui couvre une grande partie de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , centrée à 1,535  $\mu\text{m}$ . Le signal de la sonde se déclenche au moment où le signal de pompe s'arrête (Pompe off). Le signal à la sortie de l'amplificateur est mesuré pendant,  $I(P)$ , et après pompage  $I(0)$ , et les intensités correspondantes mesurées s'écrivent :

$$I(0) = cI_0 \times e^{-(\alpha + \sigma_{\text{abs}} N \Gamma)L} \quad \text{Pompe off,} \quad (\text{I.1})$$

$$I(P) = cI_0 \times e^{-[\alpha + (\sigma_{\text{abs}} N_1 - \sigma_e N_2) \Gamma]L} \quad \text{Pompe on,} \quad (\text{I.2})$$

avec  $c$  le coefficient de couplage,  $I_0$  l'intensité du signal à l'entrée de la couche active,  $\alpha$  le coefficient de perte de propagation,  $\sigma_{\text{abs}}$  la section efficace d'absorption du Ng-Si,  $\sigma_e$  la section efficace d'émission de l'Er,  $N$  la concentration de l'Er dans la couche,  $\Gamma$  le facteur de

confinement de mode optique et  $L$  la longueur illuminée.  $N_1$ ,  $N_2$  sont les concentrations respectives des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans l'état fondamental et l'état excité, tel que  $N = N_1 + N_2$ . Une augmentation du signal (signal enhancement : SE) lors d'une expérience de pompe-sonde conduit à l'équation suivante:

$$SE = I(P) / I(0) = e^{2(\sigma_e N_2 \Gamma)L} \quad (\text{I.3})$$

Pour exprimer SE en fonction de la concentration d'erbium, on a recours à l'équation qui régit la variation de la concentration d'ions Er dans l'état excité ( $N_2$ ) en fonction du temps,

$$\frac{dN_2}{dt} = \sigma_{abs} \Phi (N - N_2) - w N_2, \quad (\text{I.4})$$

avec  $\sigma_{abs}$  la section efficace d'absorption du Ng-Si couplé à l'ion Er,  $\Phi$  le flux de photons de pompe et  $w$  le taux de désexcitation de l'Er. On note que dans cette équation l'émission stimulée due au signal de sonde est négligée, compte tenu des faibles puissances de sonde utilisées. La résolution de l'équation (4) donne la valeur simplifiée de  $N_2$  en fonction de  $N$ :

$$N_2 = \frac{\sigma_{abs} \Phi N}{\sigma_{abs} \Phi + w}, \quad (\text{I.5})$$

Finalement l'augmentation de signal (SE) en fonction de la concentration d'Er s'écrit:

$$SE(P) = e^{2[\sigma_e N \sigma_{abs} \Phi \Gamma / (\sigma_{abs} \Phi + w)]L}, \quad (\text{I.6})$$

A partir de cette l'équation, le coefficient de gain ( $g$ ) est défini comme :

$$g = \frac{\sigma_e \sigma_{abs} \Phi N \Gamma}{\sigma_{abs} \Phi + w}, \quad (\text{I.7})$$

Il est clair que le gain dépend principalement de la concentration des ions Er incorporés dans la couche. Il se trouve par conséquent limité par les phénomènes non radiatifs tels que ceux décrits précédemment (CUC, CCA et concentration quenching) [33,60]. Les études faites jusqu'ici ont reporté des gains internes (ou signal enhancement) de 7 dB/cm par *Han et al.* [59], de 3 dB/cm par *Lee et al.* [61] ou de 1,2 dB/cm par *Daldosso et al.* [62]. La mise en évidence d'un gain établi et reproductible fait toujours l'objet d'intenses recherches.

### 1.4.3 Mécanismes de pertes dans un amplificateur optique

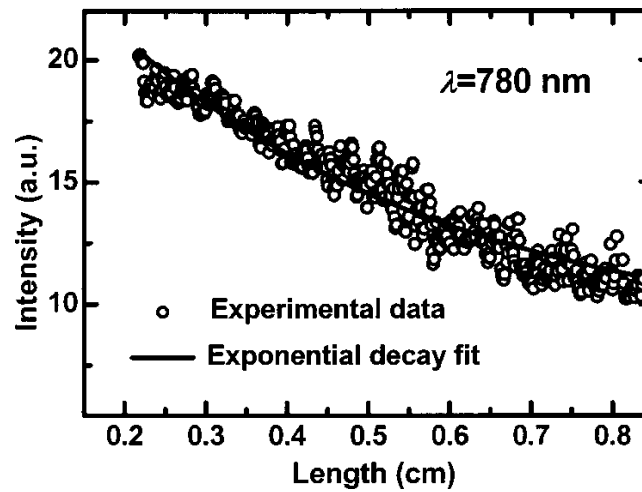
Les mécanismes de perte diminuent le gain interne, voire empêchent l'obtention d'un gain net dans les amplificateurs. Les différentes pertes sont :

- Les pertes de propagation : elles sont dues à l'absorption de la lumière durant la propagation dans un milieu. C'est la décroissance de l'intensité lumineuse avec la distance parcourue suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I(\lambda, d) = I_0(\lambda)e^{-\alpha d}, \quad (\text{I.8})$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière,  $d$  est la distance parcourue, et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption donné par :  $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ ,  $k$  est le coefficient d'extinction linéique. La variation de l'intensité de la lumière dispersée en fonction de la longueur d'un guide, est reportée sur la Figure I.15. La détermination des pertes de propagation consiste à mesurer la puissance à la sortie ( $P_s$ ) du guide d'onde et à la comparer à celle mesurée à l'entrée ( $P_e$ ):

$$\text{Pertes de propagation} = 10 \text{Log}_{10} \frac{P_s}{P_e}, \quad (\text{I.9})$$



**Figure I.15:** Intensité de la lumière dispersée à 780 nm le long d'un guide d'onde ruban  $\text{SiO}_2$  contenant des nanocristaux de Si [63].

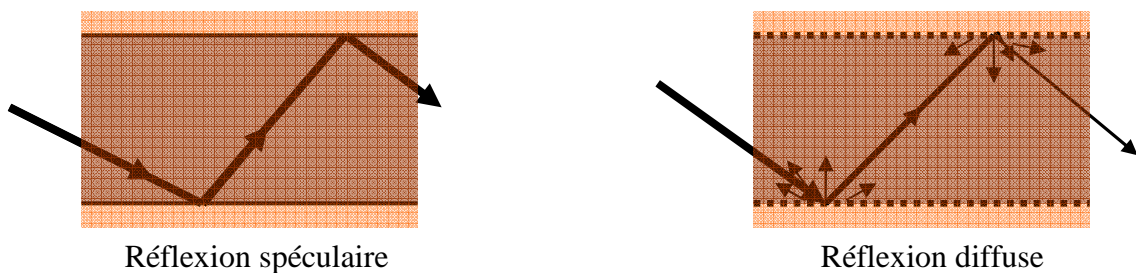
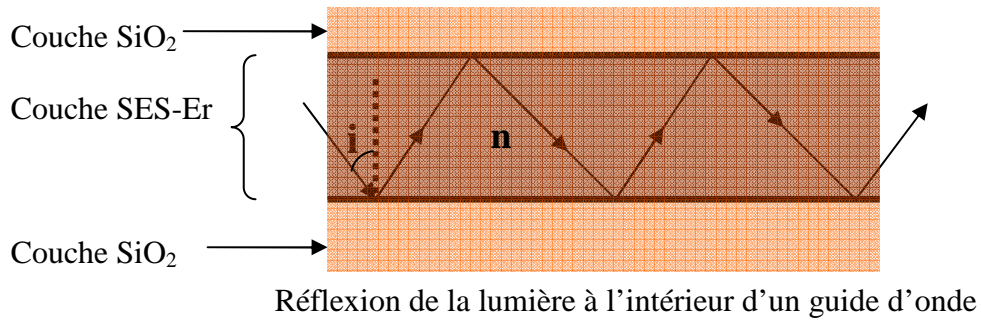
Des valeurs de les pertes de propagation allant jusqu'à 11 dB/cm ont été mesurées dans un guide ruban de silice renfermant des nanocristaux de Si, pour un signal sonde de longueur d'onde  $\lambda = 780$  nm [63].

- Les pertes de couplage: ces pertes sont liées à une réflexion du signal de sonde se produisant lors du couplage entre la fibre optique et le guide d'onde.
- Les pertes de dispersion : ces pertes sont dues à la rugosité présente aux interfaces des différentes couches. En effet, la lumière subit des réflexions multiples sur les deux surfaces de la couche active SES-Er (Figure I.16). Pour une réflexion spéculaire, la lumière est totalement réfléchi et le coefficient de réflexion totale est  $R_0$ , alors que pour une réflexion diffuse la lumière est partiellement réfléchi. Le coefficient de réflexion partielle  $R$  s'écrit alors :

$$R = R_0 \exp[-(2\alpha_0\delta)^2] \quad (I.10)$$

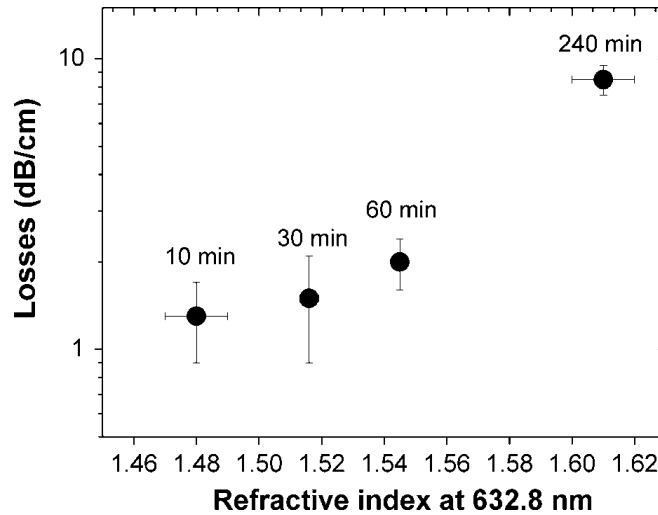
Avec  $\delta$  désigne la rugosité de la surface et le paramètre  $\alpha$  est donné par :

$\frac{\alpha}{2\pi} = \frac{n \cos i}{\lambda}$ ,  $n$  et  $i$  sont l'indice de la couche active et l'angle d'incidence sur la surface, respectivement.



**Figure I.16 :** Schéma des réflexions multiples de la lumière à l'intérieur d'un guide d'onde : réflexion spéculaire et réflexion diffuse.

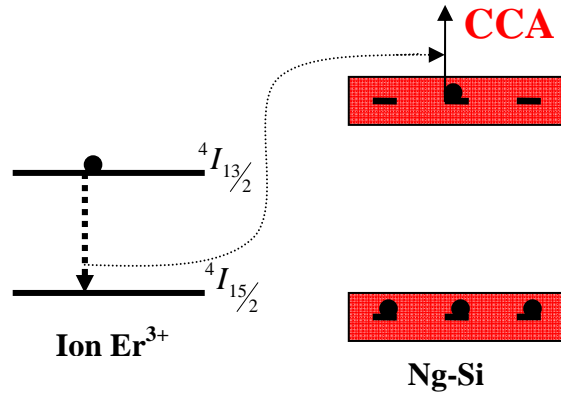
- Les pertes de diffusion : Ces pertes résultent de la présence des Ngs-Si et des inhomogénéités dans la couche guidante générant le processus dit de diffusion Mie (Mie scattering). un exemple de mesure de pertes de diffusion dans un guide SES-Er en fonction de l'indice de réfraction est présenté sur la figure I.17. L'augmentation du temps de recuit à 900°C favorise la formation de Ngs-Si de plus en plus gros et qui sont donc à l'origine d'une diffusion de plus en plus importante de la lumière.



**Figure I.17 :** Pertes de dispersion mesurée à 1600 nm en fonction de l'indice de réfraction [64].

Il en résulte donc une dispersion d'autant plus importante que la taille des Ngs-Si est grande. On note que ce type de perte ne peut pas être totalement éliminé puisque l'objet même de notre étude est une matrice contenant des Ngs-Si devant jouer le rôle de sensibilisateurs et transférer l'énergie vers les ions  $\text{Er}^{3+}$ . Il faudra donc limiter ces pertes par un contrôle de la taille des Ngs-Si et une distribution homogène de ces nanograins dans la couche active. Comme le montre la figure I.17, il est possible d'atteindre des niveaux de pertes bas ( $\sim 1$  dB/cm) par un recuit adapté [64]. Un tel recuit est nécessairement court et/ou à température modérée, résultant en la formation de très petits Ngs-Si qui diffusent 'légèrement' la lumière.

- Les pertes liées à l'absorption des porteurs (CCA) peuvent être décrites comme étant dues à l'excitation des porteurs déjà excités vers des états plus élevés du Ng-Si, comme schématisé dans la Fig. I.18, au détriment du transfert de leur énergie vers les ions Er. A noter que ce transfert ne peut se produire que si un ion Er se trouve à proximité du Ng-Si.

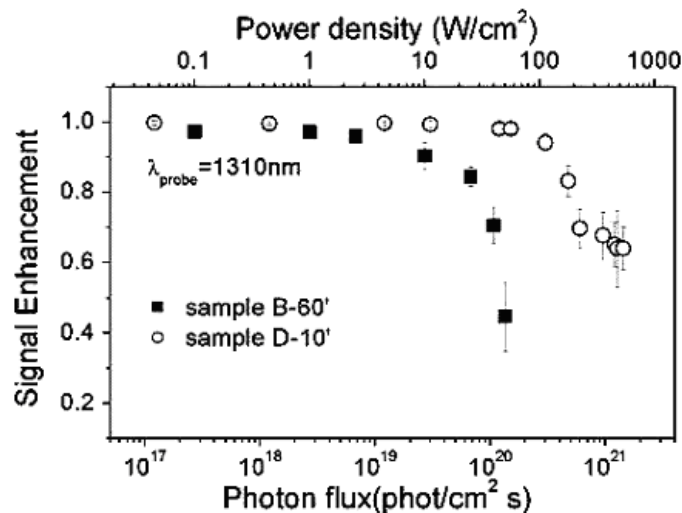


**Figure I.18 :** Schéma illustrant le phénomène de CCA, dont l'émission de l'Er à 1,54  $\mu\text{m}$  est absorbée par un porteur confiné dans la bande de conduction du Ng-Si.

Ce mécanisme est donc lié à la présence de porteurs photogénérés dans les Ngs-Si, et qui sont d'autant plus denses que la taille des Ngs-Si est grande. On a donc intérêt à minimiser la taille de ces Ngs-Si, qui est également nécessaire pour une 'faible' diffusion comme évoquée plus haut. L'autre aspect qui minimise le CCA est d'assurer le maximum de couplage, car l'ion Er couplé bénéficierait dans ce cas du transfert d'énergie à partir de l'exciton. Par contre, en l'absence de couplage l'exciton absorberait l'énergie de pompage pour accéder aux niveaux excités supérieurs du Ng-Si. C'est exactement ce qu'on entend par CCA qui est aussi une source importante de perte dans les guides d'onde. Les pertes dues à la CCA peuvent être estimées à partir de l'équation suivante :

$$Pertes_{Abs} (dB / cm) = 4.34 \times N_{Ng} \times \sigma_{abs} \times \Gamma, \quad (I.10)$$

Avec,  $N_{Ng}$  est la concentration de Ngs-Si,  $\sigma_{abs}$  est la section efficace d'absorption de Ng-Si, et  $\Gamma$  est le facteur de confinement ( $\sim 55\%$ , [65]). La figure I.19 montre que par une gestion optimale du temps de recuit à  $900^\circ\text{C}$ , il a été possible de contrôler l'effet négatif de ce processus qui n'apparaît que pour des flux de pompe supérieurs à  $4 \times 10^{19} \text{ ph.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  [66].



**Figure I.19 :** Evolution du signal sonde à 1310 nm sous flux de photons d'excitation à  $\lambda = 532$  nm, pour deux échantillons recuits pendant deux durées différentes, 60 et 10 min [66].

## I.5 Excitation électrique

L'électroluminescence (EL) du Si nanostructuré dans le visible a été observée à température ambiante au cours de l'oxydation électrochimique de Si poreux par *Halimaoui et al.* [67]. Cette observation autoriserait non seulement la production de diodes électroluminescentes à base de silicium émettant efficacement dans le visible, mais surtout la fabrication des dispositifs photoniques susceptibles d'être intégrés dans un circuit électronique. Récemment, des efforts particuliers ont été consacrés pour examiner l'EL des couches Si/SiO<sub>2</sub> dopées à l'Er [68-71].

Plusieurs mécanismes de conduction ont été observés dans un film mince de SES-Er : sauts à portée variable (Variable range hopping), [72], tunnel direct (Direct tunnelling (DT)), tunnel assisté par des états pièges (Trap-assisted tunnelling (TAT), conduction Poole-Frenkel (PF) [71], courant régi par les charges d'espace (Space charged limited current (SCLC), [73], ou par conduction Fowler-Nordheim [74]. Les caractéristiques courant – tension d'une couche SES-Er déposée par PECVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition), dont la conduction est décrite par le modèle Fowler-Nordheim, est montrée dans la figure I.20.

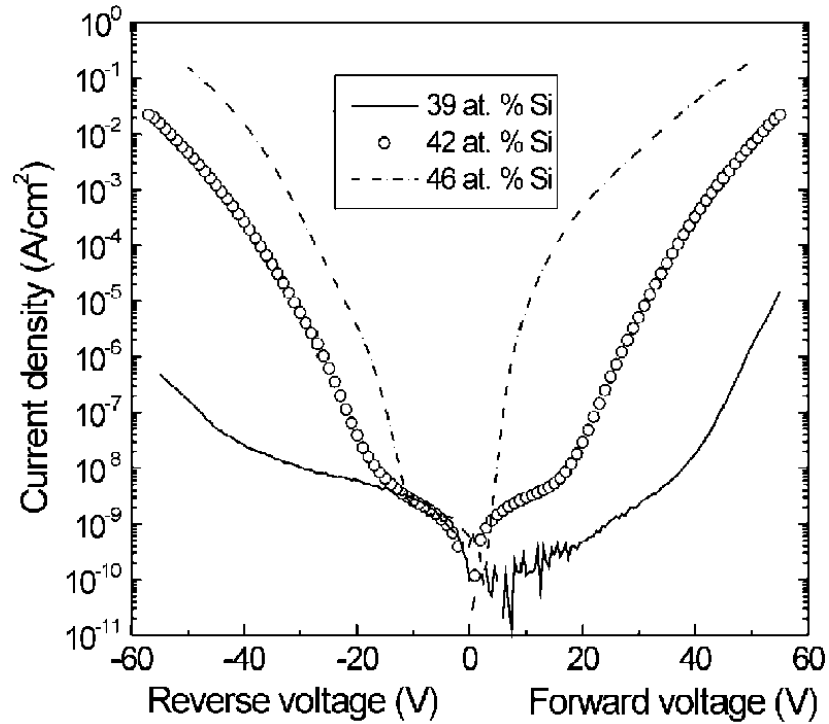


Figure 1.20 : Caractéristiques courant-tension de couches SES-Er pour trois excès de Si [74].

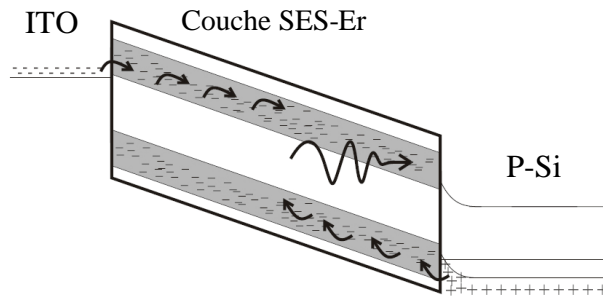
Dans la plupart des cas, deux mécanismes principaux de conduction sont rapportés dans les couches SES-Er. Ils peuvent être décrits brièvement comme suit :

1. **Poole-Frenkel** : Ce mécanisme rappelle l'émission stimulée par polarisation (field-enhanced emission) et résulterait du piégeage et du dépiégeage des porteurs (électrons) sur ou à partir de défauts dans la zone de déplétion. Ces défauts induisent des états pièges à des niveaux plus ou moins profonds dans la zone interdite de la zone de déplétion et l'application d'une différence de potentiel (polarisation) plus ou moins importante permettrait de libérer (dépiéger) les électrons et les rendre mobiles dans la bande de conduction (Figure I.21). Dans ce modèle le courant électrique en fonction de la différence de potentiel appliquée et la température est donné par :

$$I \propto V \exp \left[ \frac{1}{KT} \sqrt{\frac{q^3 V}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r d}} \right], \quad (\text{I.11})$$

Où,  $V$  est la différence de potentiel,  $K$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $q$  la charge de l'électron,  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  respectivement la permittivité du vide, et la permittivité du milieu, et  $d$  est la distance parcourue par le courant.



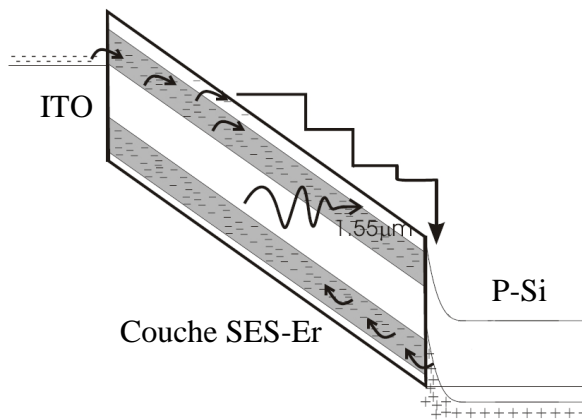


**Figure I.21 :** Diagramme d'énergie dans la structure ITO/SiO<sub>x</sub>:Er/p-Si pour une faible tension.

2. **Fowler-Nordheim tunneling** : il permet aux électrons de passer par effet tunnel à travers une barrière de potentiel suffisamment mince pour une différence de potentiel  $V$  donnée. La caractéristique courant ( $I$ ) – tension ( $V$ ) est donnée par la relation :

$$I \propto \frac{q^2}{8\pi h \phi} \left( \frac{V}{d} \right)^2 \exp \left[ - \frac{8\pi \sqrt{2m^*} q \phi^3 d}{3hV} \right], \quad (\text{I.12})$$

Avec,  $h$  est la constante de Planck,  $\phi$  est l'énergie nécessaire pour qu'un électron devienne libre dans la bande de conduction, et  $m^*$  est la masse effective de l'électron.



**Figure I.22 :** Diagramme d'énergie dans la structure ITO/SiO<sub>x</sub>:Er/p-Si pour une forte tension.

## I.6 Conclusion

Dans ce chapitre une synthèse des nombreuses recherches sur le sujet impliquant des Ngs-Si et des ions Er a été proposée. L'accroissement de la section efficace de l'Er de 4 à 5 ordres de grandeur est promoteur ce qui a motivé les nombreuses études portant sur les structures SES-Er. Le défi reste la fabrication d'un amplificateur optique montrant un gain reproductible. Un autre défi de taille, jamais encore réalisé concerne la fabrication d'un amplificateur excité électriquement. Néanmoins, un des points clés pour espérer mesurer du

gain est le nombre d'erbium couplé au Ngs - Si, qui doit être au moins supérieur à 50% en tenant compte des concentrations optimales en Er. Au début de cette étude, seul 3% d'ions Er était couplé au Si. Nous nous proposons donc d'étudier et d'optimiser des films SES-Er qui seront fabriqués par une nouvelle approche au laboratoire, la pulvérisation magnétron confocale.

## Référence

- [1] Chip Architect: Intel and Motorola/AMD's 130 nm processes to be revealed.
- [2] [http://www.eetasia.com/ART\\_8800359617\\_499481,499482.HTM](http://www.eetasia.com/ART_8800359617_499481,499482.HTM).
- [3] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York), 1981
- [4] B. Van Zeghbroeck *Principles of Semiconductor Devices*, 2007, <http://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/index.html>.
- [5] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [6] V. Lehmann and Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- [7] Z. H. Lu, D. J. Lockwood, and J.-M. Baribeau, *Nature (London)* **378**, 258 (1995).
- [8] D. J. Lockwood, Z. H. Lu, and J.-M. Baribeau, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 539 (1996).
- [9] B. Garrido, M. Lòpez, O. Gonzalez, A. Pérez-Rodriguez, J. R. Morante, and C. Bonafos, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3143 (2000).
- [10] N. Lalic and J. Linnros, *J. Lumin.* **80**, 263 (1999).
- [11] M. Lopez, B. Garrido, C. Garcia, P. Pellegrino, A. Pérez-Rodriguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1637 (2002).
- [12] B. Garrido Fernandez, M. Lòpez, C. Garcia, A. Pérez-Rodriguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *J. Appl. Phys.* **91**, 798 (2002).
- [13] M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, and H. A. Atwater, *J. Appl. Phys.* **86**, 759 (1999).
- [14] S. Guha, *J. Appl. Phys.* **84**, 5210 (1998).
- [15] S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau, and R. Rizk, *J. Appl. Phys.* **85**, 4032 (1999).
- [16] S. Charvet, R. Madelon, and R. Rizk, *Solid-State Electron.* **45**, 1505 (2001).
- [17] K. D. Hirschman, L. Tsybeskov, S. P. Duttagupta, and P. M. Fauchet, *Nature (London)* **384**, 338 (1996).
- [18] L. Pavesi and D. Lockwood, *Silicon Photonics, Topics in Applied Physics 94* (Springer Verlag, Berlin, 2004).
- [19] T.-Y. Kim, N.-M. Park, K.-H. Kim, G. Y. Sung, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, and C.-J. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5355 (2004).
- [20] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4834 (2002).
- [21] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. A. Moreno, J. R. Morante, L. Pavesi and M. Cazzanelli, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1595 (2003).
- [22] D. Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Künzner, and F. Koch, *Phys. Rev. B* **61**, 4485, (2000).
- [23] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, and F. Friolo, *Nature (London)* **408**, 440 (2000).
- [24] E. Desurvire, *Phys. Today* **47**, No 1, 20 (1994).
- [25] A. Polman, *J. Appl. Phys.* **82**, 1 (1997).
- [26] Y. C. Yan, A. J. Faber, H. de Waal, P. G. Kik, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1818 (1997).
- [27] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, and A. Axmann, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 943 (1983).
- [28] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Haydl, and J. Schneider, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 381 (1985).
- [29] E. Desurvire, J.R. Simpson, P.C. Pecker, *Opt. Lett.* **12**, 888 (1987).
- [30] *Condensed Matter and Materials Physics*, National Research Council (National Academic, Washington, DC, 1999).
- [31] J. Miniscalco, *J. Lighthwave Technol.* **9**, 888 (1991).

- [32] W. Miniscalco, in *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, edited by M. Dignonnet, Dekker, New York, P. 62, (2001).
- [33] P. G. Kik and A. Polman, *J. Appl.* **91**, 534 (2002).
- [34] Thèse de Antoine Al Choueiry, Université de Claude Bernard - LYON 1, (2007).
- [35] A. Polman, G. N. van den Hoven, J. S. Custer, J. H. Shin, R. Serna, and P. F. A. Alkemade, *J. Appl. Phys.* **77**, 1256 (1995).
- [36] F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa, and A. Carnera, *Phys. Rev. B*, **57**, 4443, (1998).
- [37] J. L. Benton, J. Michel, L. C. Kimerling, D. C. Jacobson, Y.-H. Xie, D. J. Eaglesham, E. A. Fitzgerald, and J. M. Poate *J. Appl. Phys.* **70**, 3667 (1991).
- [38] S. Libertino, S. Coffa, G. Franzò, and F. Priolo, *J. Appl. Phys.* **78**, 3867 (1995).
- [39] N. Hamelin, P. G. Kik, J. F. Suyver, K. Kikoin, A. Polman, A. Schönecker and F. W. Saris *J. Appl. Phys.* **88**, 5381 (2000).
- [40] P. G. Kik, M. J. A. de Dood, K. Kikoin, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1721 (1997).
- [41] A.J. Kenyon, P.F. Trwoga, M. Federighi, C.W. Pitt. *J. Phys.: Condens. Matter.* **6**, L319 (1994).
- [42] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamota, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1198 (1997).
- [43] K. Watanabe, M. Fujii, and S. Hayashi, *J. Appl. Phys.* **90**, 4761 (2001).
- [44] D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, and L. Dal Negro, *Phys. Rev. B* **67**, 245301 (2003).
- [45] G. Franzo et al *APL* **82**, 3871 (2003)
- [46] F. Gourbilleau, M. Levalois, C. Dufour, J. Vicens, and R. Rizk, *J. Appl. Phys.* **95**, 3717 (2004).
- [47] V. Vinciguerra, G. Franzo, F. Priolo, *Appl. Phys. A : Mater. Sci. & Proc.* **69**, 3 (1999).
- [48] M. Falconieri, E. Borsella, F. Enrichi, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, F. Gourbilleau, R. Rizk, *Optical Materials* **27**, 884 (2005).
- [49] P. G. Kik, M. L. Brongersma, A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2325 (2000).
- [50] G. Franzo, V. Vinciguerra, and F. Priolo, *Appl. Phys. A* **69**, 3 (1999).
- [51] P. G. Kik, M. L. Brongersma, and A. Polman: *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2325 (2000).
- [52] Jung H. Shin, Se-young Seo, S. Kim, and S.G. Bishop, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1999 (2000).
- [53] F. Gourbilleau, R. Madelon, C. Dufour, and R. Rizk, *Opt. Mater.* **27**, 868 (2005).
- [54] J. H. Jhe, J. H. Shin, K. J. Kim, and D. W. Moon, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4489 (2003).
- [55] B. Garrido, C. Garcia, S.-Y. Seo, P. Pellegrino, D. Navarro-Urrios, N. Daldosso, L. Pavesi, F. Gourbilleau and R. Rizk, *Phys. Rev. B* **76**, 245308 (2007).
- [56] O. Savchyn, F.R. Ruhge, P. Kik, R.M. Todi, K.R. Coffey, H. Nukala, and H. Heinrich, *Phys. Rev. B* **76**, 195419, (2007).
- [57], G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo, and F. Iacona, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2167 (2000).
- [58] Hak-Seung Han, Se-Young Seo, and Jung H. Shin, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4568 (2001).
- [59] Hak-Seung Han, Se-Young Seo, and Jung H. Shin, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3720 (2002).
- [60] S. Lombard, S. U. Campisano, G. N. van den Hoven, and A. Polman, *J. Appl. Phys.* **77**, (12), 6504 (1995).
- [61] J. Lee, J. Shin, N. Park, *J. of Light. Tech.* **23**, 19, (2005).
- [62] N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, L. Pavesi, F. Gourbilleau, M. Carrada, R. Rizk, C. García, P. Pellegrino, B. Garrido, and L. Cognolato, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 261103 (2005).
- [63] P. Pellegrino, B. Garrido, C. García, J. Arbiol, J. R. Morante, M. Melchiorri, N. Daldosso, L. Pavesi, E. Scheid and G. Sarrabayrouse, *J. Appl. Phys.* **97**, 074312 (2005).

- [64] N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, C. García, P. Pellegrino, B. Garrido, C. Sada, G. Battaglin, F. Gourbilleau, R. Rizk, and L. Pavesi, *Journal of Selected Topics in Quantum Confinement*. **12**, 1607 (2006).
- [65] N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, L. Pavesi, F. Gourbilleau, M. Carrada, R. Rizk, C. García, P. Pellegrino, B. Garrido, and L. Cognolato, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 161901 (2006).
- [66] D. Navarro-Urrios, N. Daldosso, C. Garcia, P. Pellegrino, B. Garrido, F. Gourbilleau, and R. Rizk and L. Pavesi, *J. Appl. Phys.* **46**, 6626 (2007).
- [67] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, and F. Muller, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 304 (1991).
- [68] G.Z. Ran, Y. Chen, W.C. Qin, J.S. Fu, Z.C. Ma, W.H.Zong, H. Lu, J. Qin and G.G. Qin, *J. Appl. Phys.* **90**, 5835 (2001).
- [69] F. Iacona, D. Pacifici, A. Irrera, M. Miritello, G. Franzò, F. Priolo, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P. G. Fallica, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3242 (2002)
- [70] J. M. Sun, W. Skorupa, T. Dekorsy, M. Helm, and A. N. Nazarov, *Opt. Mater.* **27**, 1050 (2005).
- [71] F. Priolo, C. D. Presti, G. Franzò, A. Irrera, I. Crupi, F. Iacona, G. Di Stefano, A. Piana, D. Sanfilippo, P. G. Fallica, *Phys. Rev. B* **73**, 113302 (2006).
- [72] M. Fujii, et al, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3749 (1996).
- [73] K. Sun, W. J. Xu, B. Zhang, L. P. You, G. Z. Ran, G. G. Qin, *Nanotechnology* **19**, 105708 (2008).
- [74] G. Franzò, A. Irrera, E.C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P. G. Fallica F. Priolo, *Appl. Pyhs. A*, **74**, 1-5, (2002).

# Chapitre II

## Techniques expérimentales

### Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons les techniques de fabrication et de caractérisation des couches de silice enrichie en silicium (SES) dopées avec des ions Er. Par commodité, ces couches seront labellisées SES-Er. Ce chapitre est structuré en trois grandes parties. La première est consacrée à l'étude des méthodes d'élaboration et des processus mis en jeu lors de la croissance des couches. La deuxième partie traite des différents outils de caractérisation structurale et compositionnelle utilisés dans ce travail. Les méthodes et les dispositifs employés pour la caractérisation optique de nos échantillons sont décrits dans la troisième partie.

### II.1 Méthodes d'élaboration des couches minces SES-Er

La pulvérisation magnétron radiofréquence est la technique utilisée pour fabriquer nos échantillons SES-Er. Elle est développée au sein du laboratoire depuis une quinzaine d'années, et tout particulièrement dans une approche dite réactive lorsque les dépôts sont réalisés sous un plasma d'argon mélangé à une quantité contrôlée d'hydrogène. Le caractère réactif du processus de dépôt est dû aux interactions de l'hydrogène avec la cible créant des radicaux hydrures adhérant au substrat ainsi que d'autres espèces volatiles. Cette approche a ainsi permis à l'équipe de déposer du silicium et du carbure de silicium nanocristallins sur substrat en verre à des températures aussi basse que 150°C [1] et 300°C [2], respectivement. Par ailleurs, le pouvoir réducteur de l'hydrogène vis-à-vis de l'oxygène a été mis à profit dès 2001 pour obtenir de la silice enrichie en silicium (SES) lors de la pulvérisation réactive d'une cible de silice sous un plasma d'argon et d'hydrogène [3]. Pour ce travail, j'ai eu à développer une nouvelle approche : la co-pulvérisation de cibles focales avec des puissances séparément contrôlables. Elle sera décrite dans le paragraphe 2.1.3.

## II.1.1 Pulvérisation cathodique : magnétron et radiofréquence (principe et méthode)

Le principe de la pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible d'un matériau avec des ions très énergétiques pour arracher des atomes de la cible, lesquels adhèrent ensuite à la surface d'un substrat. Leur accumulation, diffusion et réarrangement sur cette surface au cours de la pulvérisation donnent lieu à la croissance d'une couche, plus ou moins épaisse en fonction de la durée de la pulvérisation, du taux et degré d'adhésion des atomes ou espèces, etc. Cette pulvérisation s'effectue au moyen d'un gaz ionisé, le plus généralement l'argon du fait de son faible coût et de son caractère neutre évitant ainsi toute réaction avec les espèces du plasma.

La pulvérisation se produit dans un bâti de dépôt préalablement maintenu sous un vide secondaire poussé atteignant  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  mTorr obtenu par l'utilisation d'une pompe secondaire couplée à une pompe primaire. Le bâti contient une ou plusieurs cathodes refroidies par une circulation d'eau froide et connectées à une alimentation électrique. Cette cathode supporte la cible à pulvériser. Face à elle, est placée une anode liée à la masse qui supporte le porte échantillon sur lequel se trouve fixé le substrat. Pour certaines applications, il est nécessaire de chauffer le substrat pendant le dépôt. Dans ce cas, l'anode comporte un élément chauffant et un thermocouple permettant d'atteindre et de contrôler des températures de dépôt allant jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$ . Cet ensemble est schématisé sur la figure II.1.

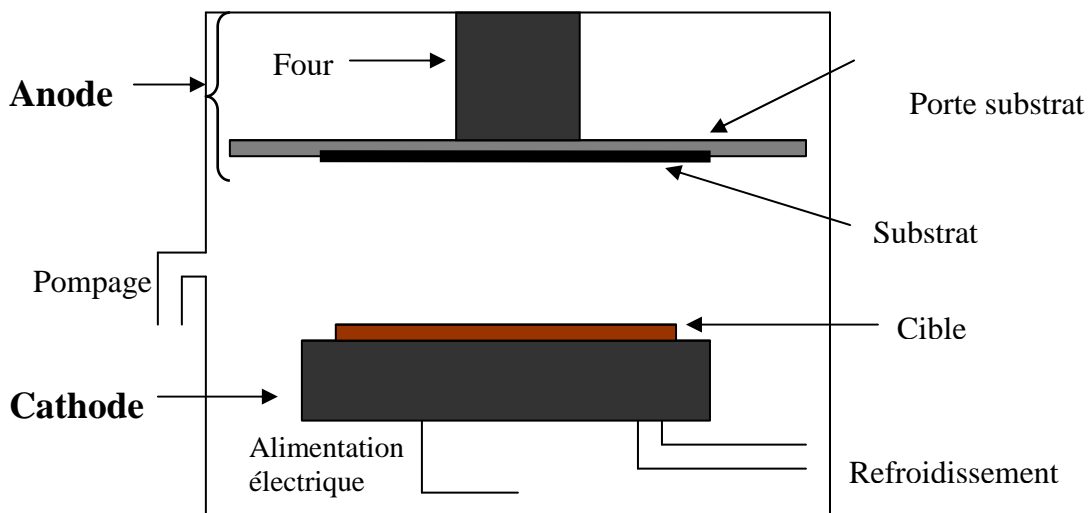


Figure II.1 : Schéma d'un bâti de pulvérisation.

Après injection d'une quantité suffisante de gaz dans l'enceinte, le plasma est obtenu par ionisation du gaz lors de l'application d'une différence de potentiel entre la cathode et l'anode. Ce plasma est composé d'atomes neutres ( $\text{Ar}$ ), d'atomes ionisés ( $\text{Ar}^+$ ) et d'électrons.

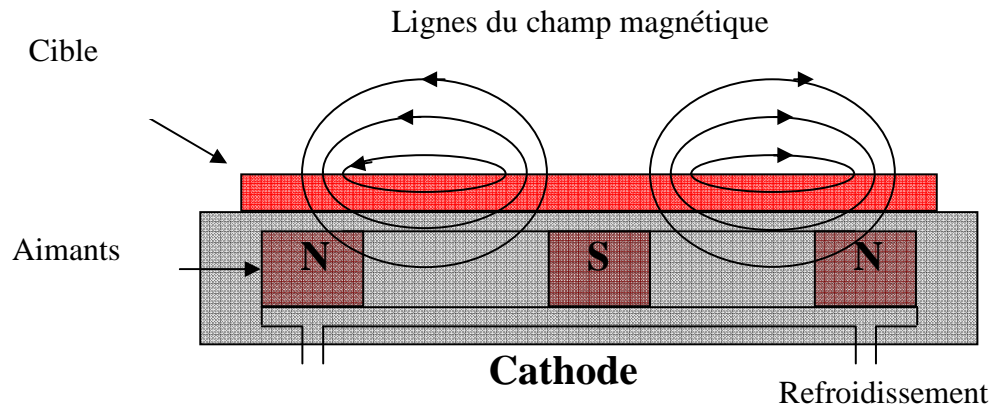
En effet ces particules chargées sont accélérées par cette différence de potentiel et doivent posséder une énergie cinétique suffisante pour parcourir la distance séparant la cathode de l'anode porte-substrat. Elles subissent donc des collisions avec les espèces neutres du gaz et créent ainsi le plasma par effet d'avalanche (c'est une collision entre un électron fortement accéléré avec un atome neutre pour créer une paire électron/ion). Les ions  $\text{Ar}^+$  qui atteignent la cathode provoquent une émission d'électrons secondaires éjectés par la cible après collisions. Ces derniers provoqueront à leur tour une ionisation des espèces neutres et ainsi de suite. Cette ionisation successive engendre un courant électrique entre les électrodes. Lorsque la différence de potentiel entre les électrodes permet d'atteindre un nombre d'électrons secondaires émis égal au nombre d'ions, la décharge s'entretient et le plasma s'établit dans l'enceinte.

Toutefois, la pulvérisation conventionnelle est limitée par son faible rendement. Le rendement de pulvérisation est considéré comme équivalent au nombre d'atomes éjectés par ion incident. Ce rendement dépend donc de la nature de la cible, de la masse et de l'énergie de l'ion incident ainsi que de l'angle d'incidence. Dans le cas de pulvérisation d'une cible isolante, la tension continue appliquée entre les électrodes engendre une accumulation des ions  $\text{Ar}^+$  à la surface de la cible, provoquant un arrêt du processus de pulvérisation. Pour remédier au faible rendement et au problème d'accumulation des charges dans le cas d'une cible isolante, les solutions décrites ci-dessous ont été proposées.

### **II.1.1.a Effet magnétron**

Par le biais d'aimants permanents inclus dans la structure de la cathode, un champ magnétique est appliqué au niveau de la cible dont le rôle est de confiner les électrons près de la surface et modifier ainsi leurs trajectoires (Figure II.2). En effet, lorsqu'une particule chargée entre dans un champ magnétique  $\vec{B}$ , elle subit une force  $\vec{F}$  proportionnelle au produit vectoriel de sa vitesse  $\vec{v}$  et de l'intensité du champ :  $\vec{F} = -q \cdot \vec{v} \times \vec{B}$ . Les électrons du plasma et les électrons secondaires issus de la cible auront donc une vitesse orientée perpendiculairement à la surface, puis parcourront une trajectoire hélicoïdale autour des lignes de champ magnétique créé par les aimants. Sur cette trajectoire, la probabilité de collisions entre les électrons et les constituants du plasma est grande, ce qui augmente le nombre d'ions susceptibles de heurter la cible. La probabilité de bombardement de la cible augmente et, par conséquent, le rendement de pulvérisation et la vitesse de dépôt augmentent eux aussi.





**Figure II.2 :** Représentation des lignes de champ magnétique à la surface d'une cathode.

### II.1.1.b Tension radiofréquence

L'utilisation d'une tension continue pour une cible isolante n'est pas efficace en raison des charges qui s'accumulent à la surface de la cathode, provoquant ainsi l'arrêt du processus de pulvérisation. Ce problème est résolu par l'application d'une tension alternative qui dirige alternativement les charges vers l'une ou l'autre des électrodes. Le fonctionnement de la pulvérisation radiofréquence (RF) a fait l'objet d'une description détaillée par Swann [3]. Le plasma est amorcé par la tension RF, en raison de la plus grande mobilité des électrons (mille fois plus légers que les ions) par rapport à celle des ions à la fréquence utilisée (13,56MHz). Cette différence de mobilité se traduit par un courant ionique bien inférieur au courant électronique au cours des deux demi-périodes successives de la tension. Une tension continue due aux électrons apparaît, appelée tension d'auto-polarisation, qui accélère les ions vers la cathode et active ainsi la pulvérisation. De plus, la fréquence utilisée est suffisamment élevée pour éviter la pulvérisation des atomes déposés pendant une alternance.

### II.1.2 Mécanisme de pulvérisation et de dépôt

Le mécanisme de pulvérisation commence après le déclenchement du plasma par un bombardement continu d'une ou des cibles. En effet, du fait de la tension d'auto-polarisation qui se crée entre l'anode et la cathode, les ions du plasma sont accélérés, percutent la surface de la cible et peuvent même y pénétrer. Les collisions inhérentes à ces processus entraînent l'éjection d'atomes qui viennent adhérer à la surface du substrat placé en regard, si l'énergie de ces atomes est bien entendu suffisante pour parcourir la distance cible-substrat. La

croissance de la couche visée résulte de l'accumulation de ces atomes adhérant au substrat. Le mécanisme de pulvérisation est schématisé sur la figure II.3.

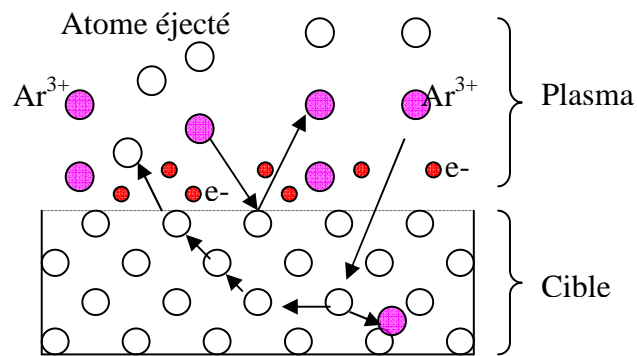


Figure II.3 : mécanisme d'éjection des atomes de la cible.

### II.1.3 Pulvérisation magnétron confocale

Cette technique récemment mise en œuvre au laboratoire est liée à l'acquisition d'un bâti de pulvérisation magnétron de cathodes confocales, ORION séries, développé par la société AJA Inc. (Scituate-USA). Dans ce bâti, trois cibles de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  et Si, en configuration confocale, peuvent être pulvérisées séparément ou simultanément (Figure II.4).

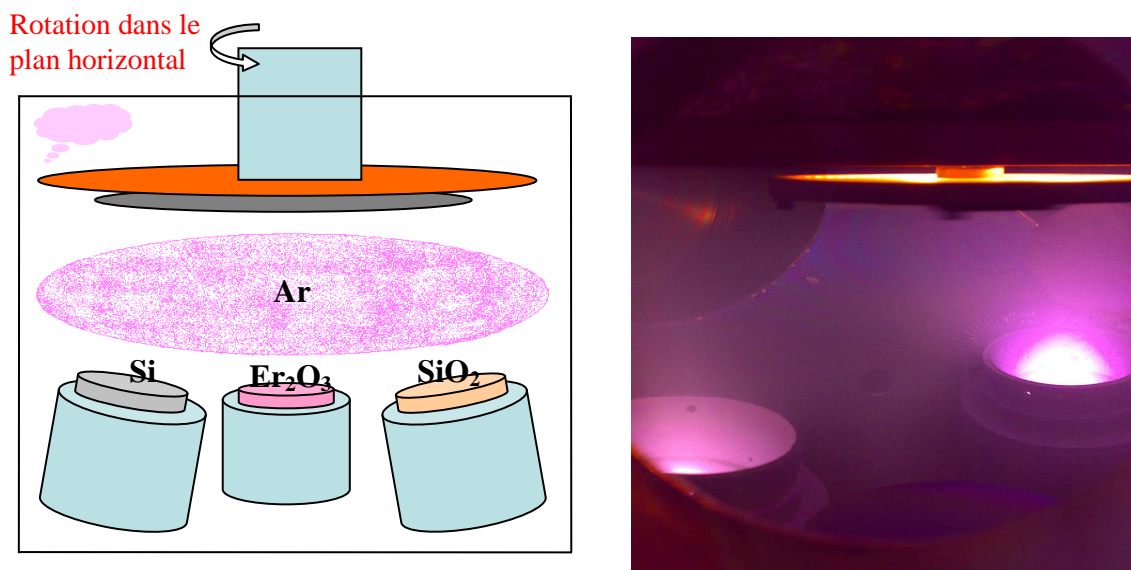


Figure II.4: schéma des trois cathodes surmontées de trois cible de  $\text{SiO}_2$ , Si et  $\text{Er}_2\text{O}_3$  à l'intérieur du bâti de pulvérisation à gauche, et à droite une photo du plasma pendant le dépôt, où on voit seulement deux cathodes dû à la difficulté de prendre les trois en photo pendant le dépôt.

L'excès de Si est contrôlé via la puissance radiofréquence appliquée à la cible de Si. De plus la configuration confocale est couplée à une rotation du porte-substrat (20 tours/min.)

conférant ainsi au film déposé une bonne homogénéité et une bonne reproductibilité tant au niveau de l'épaisseur que de la composition du matériau déposé.

C'est cette approche qui a été utilisée pour fabriquer les échantillons décrits dans cette étude.

Les paramètres de pulvérisation que nous avons pris en considération sont :

1. La pression du plasma : le choix de la pression du plasma s'effectue de façon à favoriser une pulvérisation efficace des différentes cibles tout en évitant un taux trop élevé de collisions des espèces pulvérisées qui ne permettrait pas d'optimiser les couches fabriquées notamment en terme de composition.
2. La température du substrat : elle a un effet important sur la formation des germes, la diffusion ou mobilité surfacique des atomes déposés et sur la densité et nature des défauts liés à la croissance de la couche (relaxation plus ou moins importante du réseau, liaisons pendantes, ...).
3. Les puissances radiofréquence appliquées sur les cathodes : le taux de pulvérisation augmente avec la puissance appliquée sur la cathode, régissant ainsi la vitesse du dépôt. Les rapports des puissances radiofréquence appliquées sur les cathodes permettront d'optimiser la composition du film déposé.
4. Le temps du dépôt : le choix du temps du dépôt dépend à la fois de l'épaisseur voulue pour le film et de la vitesse du dépôt, c'est à dire principalement de la puissance appliquée et du rendement de pulvérisation.

#### **II.1.4 Elaboration des couches minces**

Les couches SES-Er ont été déposées sur des substrats de Si de diamètre 2" et d'épaisseur 300  $\mu\text{m}$  dopés au Bore, ayant une résistivité comprise entre 5 et 15  $\Omega\text{cm}$ . Après un nettoyage avec une solution à base de HF dilué à 5%, le wafer est fixé sur le porte objet et l'ensemble est introduit ensuite dans une enceinte de chargement isolée de l'enceinte de dépôt. Chacune de ces deux enceintes possède son propre système de pompage pour éviter toute contamination, notamment de l'enceinte de dépôt lors des opérations de chargement et de déchargement des échantillons. Une fois que le vide dans la chambre de chargement est jugé satisfaisant ( $\sim 10^{-6}$  mbar), c'est à dire équivalent à celui régnant dans l'enceinte de dépôt, la vanne d'isolation est ouverte pour permettre le transfert du porte substrat puis sa fixation sur le système de rotation par le biais d'une canne magnétique.

Les paramètres du dépôt sont ensuite introduits dans le programme qui gère toute la procédure de fabrication. Dans le cas d'un dépôt à température supérieure à l'ambiante, le substrat est porté à la température désirée à l'aide d'un régulateur approprié puis maintenu à

cette température pendant 30 minutes avant le lancement de la pulvérisation. L'amorce du plasma s'effectue à des pressions élevées (30 mTorr) et des puissances RF de 60 W, les caches des cathodes étant en position fermée. Ensuite, le dépôt commence une fois la pression de travail et les puissances RF appliquées à chacune des cathodes sont atteintes et stabilisées. La pression de travail (en général <5 mTorr) est stabilisée via une vanne papillon.

## **II.2 Traitement thermique**

Après le dépôt, les couches sont soumises à un traitement thermique dans le but de réorganiser la matière, favoriser la séparation de phase entre le Si et le SiO<sub>2</sub> et réduire les défauts de la couche qui nuisent aux propriétés optiques recherchées.

Cette opération s'effectue sous un flux d'azote pur dans un four préalablement pompé jusqu'au vide primaire. La durée est typiquement d'une heure et à des températures allant de 600°C à 1100°C.

## **II.3 Caractérisations structurales**

### **II.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (ou FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Elle permet de définir les liaisons chimiques, notamment celles de type hétéropolaire, présentes au sein de la couche déposée puisqu'une absorption se produit lorsque la fréquence du rayonnement incident coïncide avec celle de vibration d'une liaison dans le matériau. Le spectre d'absorption montre alors un pic associé à la fréquence considérée. Cette technique permet d'effectuer une analyse qualitative (et même quantitative) des liaisons hétéropolaires. Les modes des vibrations de liaisons sont classés en deux catégories selon le mouvement des atomes : élongation et flexion.

Pour nos couches SES-Er, seules les liaisons Si-O sont efficacement détectées. L'analyse de ces liaisons autorise l'examen de l'état de la matrice tel que l'ordre ou du désordre qui y règne, l'évolution de la séparation de phase entre les constituants, en relation avec la concentration et les configurations du Si en excès.

Les positions des modes de vibration de ces liaisons pour la silice stoechiométrique ( $x = 2$ ), sont reportées dans le tableau suivant :

Liaison	Mode de vibration	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )
Si—O	Longitudinal Optique 3 ( $\text{LO}_3$ )	1250
	Transverse Optique 3 ( $\text{TO}_3$ )	1080
	Longitudinal Optique 4 ( $\text{LO}_4$ )	1160
	Transverse Optique 4 ( $\text{TO}_4$ )	1200
	Longitudinal Optique 2 ( $\text{LO}_2$ )	820
	Transverse Optique 2 ( $\text{TO}_2$ )	810

**Tableau II.1 :** nombres d'onde associés aux modes de vibration de la liaison Si—O dans la silice pure.

Dans un spectre d'absorption infrarouge, l'intensité et la position du mode de vibration  $\text{TO}_3$  (*Asymmetric stretching*), donne des informations sur la silice volumique, alors que celle du mode  $\text{LO}_3$  nous renseigne sur la silice de type interfaciale c'est-à-dire des liaisons Si-O-Si à  $180^\circ$  [4]. Les modes de vibrations du doublet  $\text{LO}_4$  —  $\text{TO}_4$ , reflètent, quant à eux, le degré de désordre dans la matrice  $\text{SiO}_2$ . Enfin, les modes  $\text{TO}_2$  —  $\text{LO}_2$  correspondent à une vibration de l'atome d'oxygène selon une ligne bissectrice de l'angle de la liaison Si — O — Si. Ce mode de vibration est appelé : *Symmetric stretching*, (Figure II.5 (a)). En outre, une étude quantitative est possible, en utilisant la position du mode  $\text{TO}_3$  (Figure II.5 (b)). On peut accéder à la concentration d'oxygène dans la couche (c'est à dire à la stoechiométrie de la couche) moyennant une relation linéaire entre le nombre d'onde  $\nu$  et  $x$ , ( $0 < x < 2$ ),  $x$  étant défini comme étant le rapport  $[\text{O}]/[\text{Si}]$  dans un film homogène de  $\text{SiO}_x$  [5,6]. Cette relation est la suivante [4,5]:

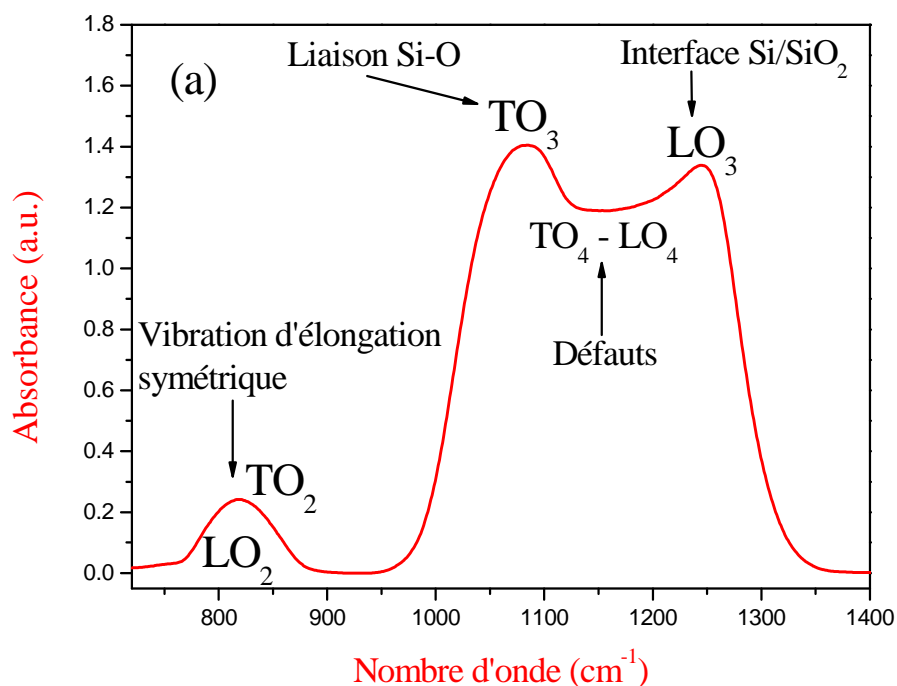
$$\nu = 960 + 60x \quad (\text{en } \text{cm}^{-1}) \quad (\text{II.1})$$

On peut ainsi estimer l'excès de Si dans la couche à partir de la valeur de  $x$  en utilisant la formule suivante :

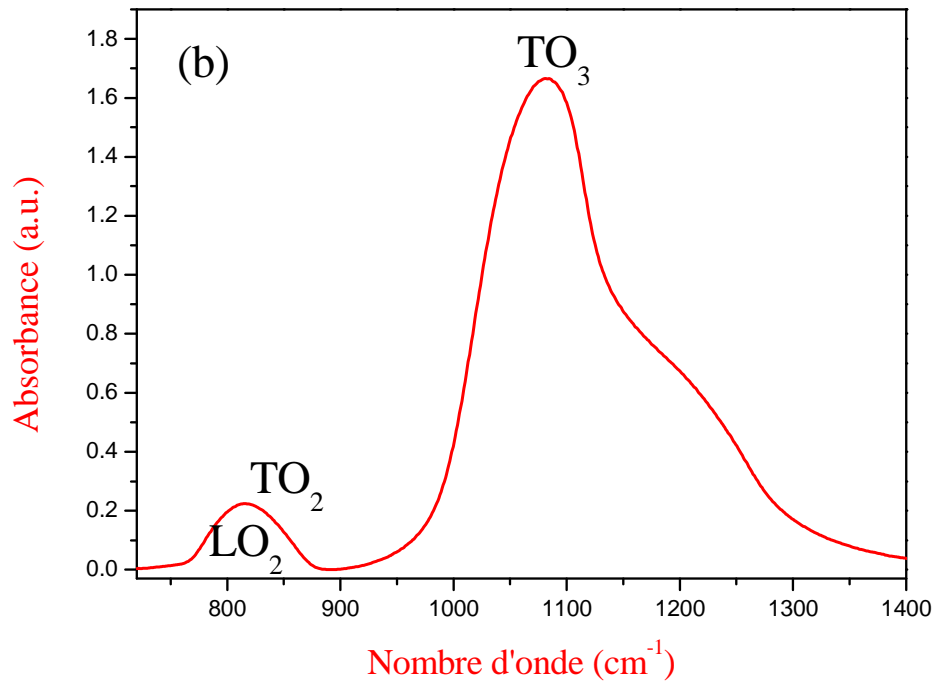
$$Si_{\text{excès}} = \frac{(2-x)}{2} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformé de Fourier de type Nexus Nicolet schématisé sur la figure II.6. Il comporte deux sources de lumière, un laser He-Ne monochromatique ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) et une lampe à filament de tungstène qui génère une lumière avec une longueur d'onde dans la gamme  $2,5 - 25 \mu\text{m}$ . La première source sert à aligner les accessoires, alors que la seconde envoie la

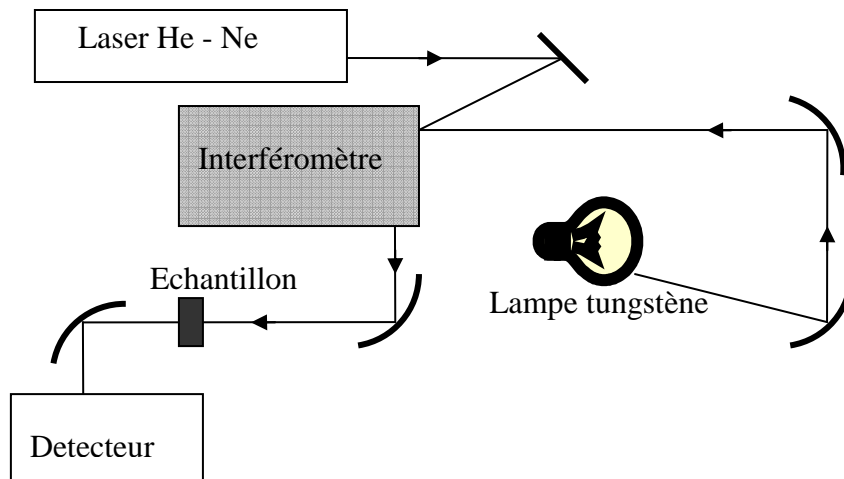
lumière pendant la mesure laquelle sera transmise à travers le film. Le Si étant transparent dans cette gamme de longueurs d'onde, il sert bien souvent comme substrat au dépôt des films à analyser. La configuration disponible au laboratoire permet l'enregistrement du spectre à la température ambiante dans la gamme 400 — 4000  $\text{cm}^{-1}$ , soit sous incidence de Brewster ( $65^\circ$ ) pour détecter le mode  $\text{LO}_3$  (Figure II.6), soit sous incidence normale pour localiser la position du mode  $\text{TO}_3$  (Figure II.6.b). Ce dernier cas est utilisé pour effectuer l'étude quantitative décrite ci-dessus, telle que l'estimation de l'excès de silicium.



**Figure II.5 (a) :** Spectre infrarouge de la silice pure enregistré pour une incidence de Brewster, les positions de pics correspondent aux modes de vibration des liaisons Si — O dans la couche, aux défauts et aux modes de vibration d'élongation symétrique.



**Figure II.5 (b) :** Spectre infrarouge de la silice pure enregistré pour une incidence normale, la position du mode  $TO_3$  permet d'estimer l'excès de Si dans la couche analysée.



**Figure II.6 :** Représentation schématique du montage du spectromètre infrarouge.

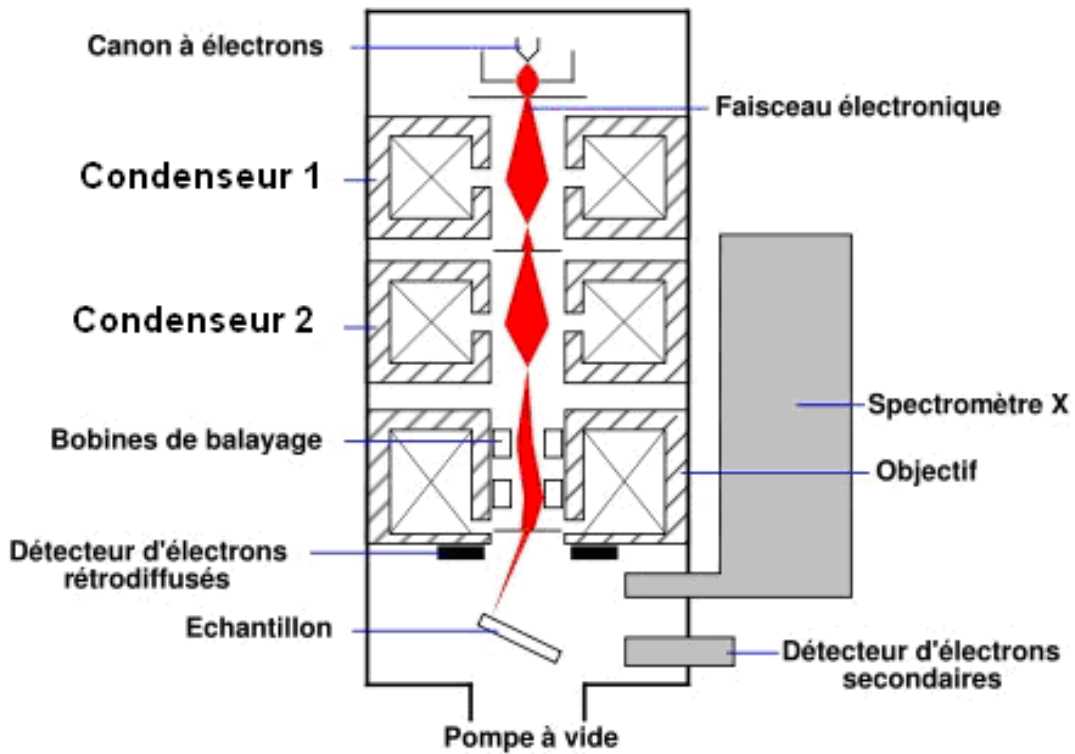
### **II.3.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Spectroscopie à Dispersion d'Énergie des photons X (EDX)**

Le principe consiste à bombarder l'échantillon à étudier à l'aide d'un faisceau d'électrons, puis à détecter les électrons rétrodiffusés pour la partie image et collecter les photons X émis pour la partie spectroscopie. Ces derniers (photons X) résultent en fait des transitions entre les niveaux d'énergie des atomes. Les mesures peuvent se réaliser selon deux manières :

- En mode image lorsque la surface du film est balayée par le faisceau d'électrons incident. Les électrons rétrodiffusés issus de l'interaction avec le film sont détectés et utilisés pour former l'image du film, laquelle image permet de mesurer l'épaisseur de la couche. Cette approche constitue la microscopie électronique à balayage (MEB).
- En mode sonde lorsqu'après interaction du faisceau incident avec le film les photons X émis sont collectés sur une diode de Si(Li) refroidie. Un spectre des photons détectés est alors obtenu donnant leur nombre en fonction de leurs énergies. Ceci permet de calculer les concentrations des différents éléments présents dans la couche.

Expérimentalement, un microscope électronique à balayage équipé de la spectroscopie à dispersion d'énergie comprend : (i) un canon à électrons porté à une tension négative de dizaines de kilovolts ( $V_0$ ) qui génère un faisceau d'électrons, (ii) deux condenseurs qui conduisent le faisceau d'électrons et (iii) un système de déflexion-balayage qui orientent le faisceau, (iv) un porte échantillon, (v) un détecteur d'électrons rétrodiffusés à semi-conducteur, (vi) un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie Si(Li), (vii) un système de pompage , et une électronique de commande, d'exploitation et de visualisation des images et des spectres. Un schéma type est présenté sur la figure II.7.

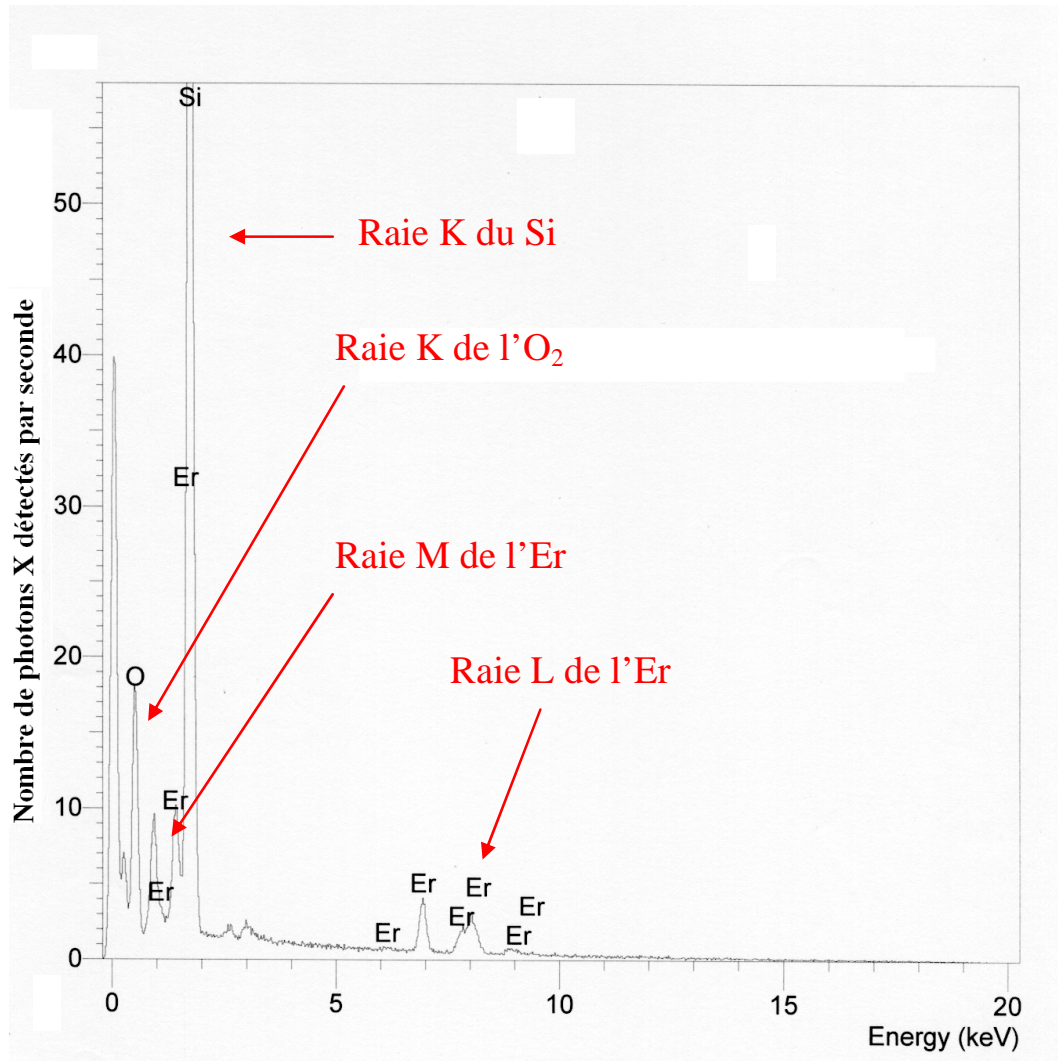




**Figure II.7 :** Schéma d'un microscope électronique à balayage (MEB équipé d'un détecteur de rayons X).

Un spectre EDX typique obtenu sur nos couches est reporté sur la Figure II.8. Les énergies des pics présents sur le spectre correspondent à celles des photons X issus des transitions entre les niveaux atomiques. Ces transitions forment les raies spectrales K, L, M. Les raies K, étant plus proches du noyau, sont les plus énergétiques. Dans les cas où l'énergie du faisceau d'électrons incident est supérieure à celle des raies K, on observe toutes les raies K, L, M. Cependant, pour les éléments légers tels que le Si et l'O dans notre cas, on n'observe que la raie K, alors que pour les éléments lourds tel que l'Er, l'énergie du faisceau d'électrons incidents que nous utilisons nous permet d'observer les raies L et M.

Les concentrations des éléments présents dans le film sont calculées en fonction de l'intensité des pics et le rendement de fluorescence de chaque élément.



**Figure II.8 :** Nombre de photons X détectés en fonction de leurs énergies, la surface de pic permet d'estimer le pourcentage de l'élément dans la couche.

### II.3.3 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

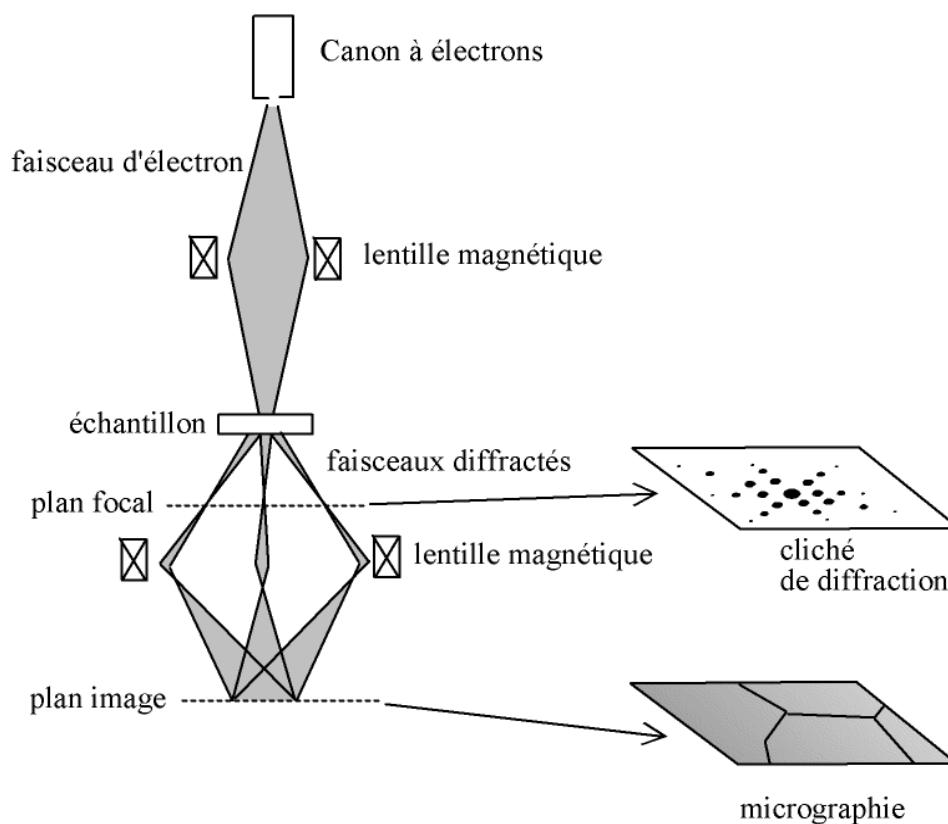
La microscopie électronique en transmission (MET) est utilisée pour observer la microstructure d'une couche mince à partir de la formation d'une image par les électrons diffusés élastiquement et ceux transmis à travers l'échantillon.

Le principe, schématisé dans la figure II.9, consiste à envoyer un faisceau d'électrons pour sonder le film. Les électrons sont produits dans le canon à électrons par émission thermo-ionique d'un filament de Tungstène ou de LaB<sub>6</sub>. Le faisceau d'électrons ainsi formé est ensuite accéléré à une tension de 200 kV avant d'atteindre l'échantillon. Puisqu'il s'agit de transmission l'échantillon doit être suffisamment mince (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) pour que les électrons n'y soient pas absorbés. C'est pourquoi, une préparation

préalable de l'échantillon est nécessaire. Le processus de préparation que nous utilisons est celui en section transverse permettant l'observation suivant une direction perpendiculaire à la direction de croissance des films. Ayant été de nombreuses fois détaillées, nous ne reprendrons pas ici les différentes étapes du processus de préparation [7,8,9].

La formation de l'image (selon la théorie d'Abbe) est décrite par une succession de deux transformés de Fourier de l'onde à la sortie du matériau analysé. La première permet la formation d'une figure de diffraction dans le plan focal de la lentille objective. La seconde qui correspond à une transformée de Fourier inverse fournit la correspondance entre la figure de diffraction et l'image qui est observée entre le plan focal de la lentille objectif et le plan de l'écran.

En mode image, deux types de contraste peuvent être visualisés. Un diaphragme placé dans le plan focal de la lentille permet de sélectionner soit les électrons transmis, l'image est dite en champ clair, soit les électrons diffractés dans une direction particulière, l'image est dite en champ sombre. L'image à haute résolution (METHR) est obtenue en tenant compte de toutes les informations simultanément : c'est le mode multifocal.



**Figure II.9 :** Principe de fonctionnement du microscope électronique en transmission.

### II.3.4 Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)

La spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) est utilisée pour déterminer la composition atomique d'un matériau. Dans notre cas, il s'agira de déterminer la concentration des ions Er présents dans les couches SES-Er déposées. Après avoir placé l'échantillon dans une enceinte soumise à un vide secondaire poussé, ce dernier est bombardé avec un faisceau d'ions primaires très énergétiques (1-30 keV). Les espèces arrachées du fait de l'interaction faisceau d'ions-matériau sont des également des ions dits "Ions Secondaires (~ 1 %)" et des atomes neutres (~ 99 %). Afin de pouvoir déduire une composition à partir des analyses effectuées, il est nécessaire d'utiliser une référence dont la nature chimique est la même que celle de l'échantillon à analyser et dont la concentration de l'élément recherché est connue.

Les mesures SIMS ont été effectuées au Département d'Electronique de l'Université de Barcelone par le groupe «Enginyeria i Materials Electrònics (EME)», avec un appareil TOF-SIMS (Time-of-Flight-SIMS) IV (Ion-Tof, Munster, Germany), équipé par une source d'ions primaires Bi, une source d'ions Cs ou O<sub>2</sub> (Dual source column - DSC) et un canon d'électrons à faible énergie (low-energy electron flood gun) pour la compensation de charge sur les échantillons isolants, (voir Figure II.10).

L'angle d'incidence pour les deux sources (Bi et O<sub>2</sub>) est de 45°. La gravure de la surface de l'échantillon a été accomplie avec un faisceau d'ions O<sup>2+</sup> de 2 keV sur une région de 300 µm × 300µm. Le faisceau pulsé des ions Bi de 25 KeV balaye une région de 50 µm × 50µm centrée avec celle précédemment gravée. Ce faisceau est utilisé pour générer les ions secondaires qui sont analysés en mode ion positif. L'énergie du faisceau d'électrons est inférieure à 20 eV. La résolution de masse ( $m/\Delta m$ ) est supérieure à 8000.

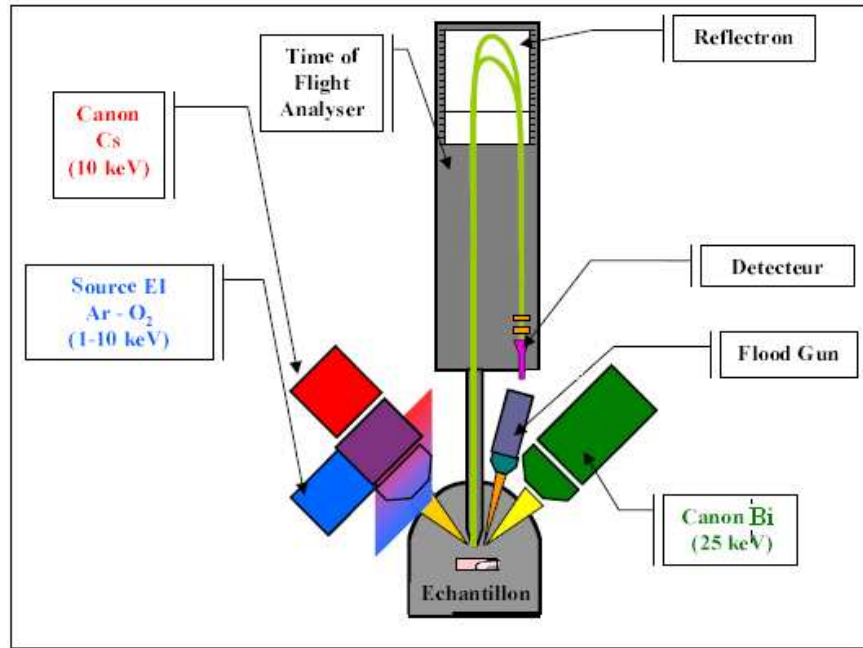


Figure II.10: Principe de fonctionnement du SIMS.

### II.3.5 La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) est utilisée dans le but de déterminer l'excès de Si dans nos couches SES-Er. Le principe de l'XPS consiste à bombarder une surface par un faisceau de rayons-X monochromatiques et à détecter les électrons émis en fonction de leur énergie (Figure II.11). A partir de la position des pics, on peut identifier la composition atomique de la zone de l'échantillon analysée.

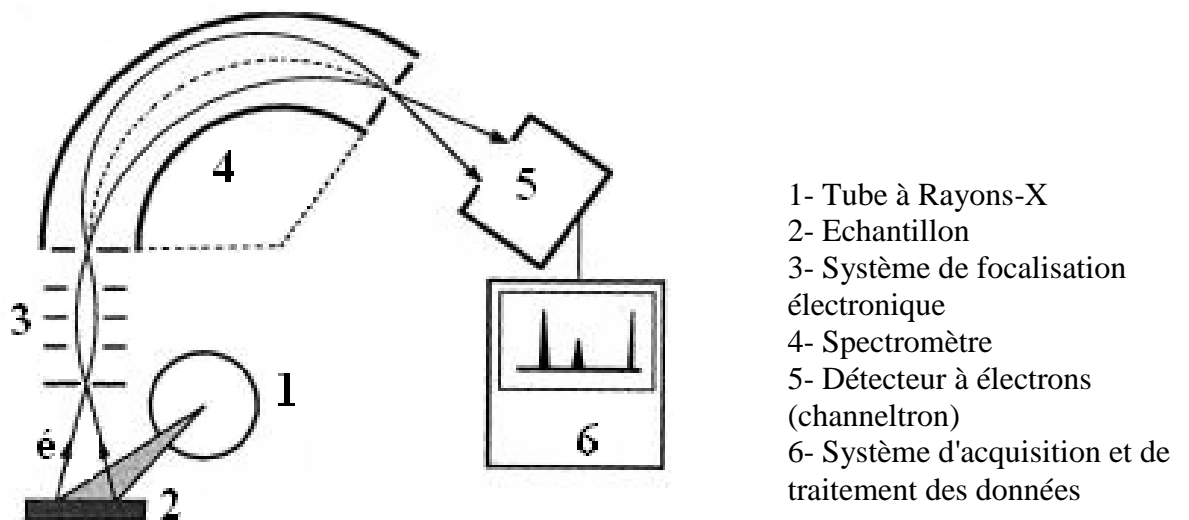


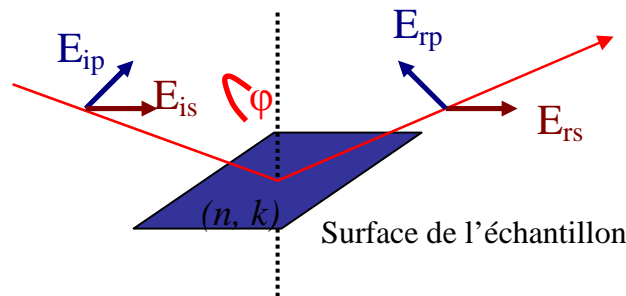
Figure II.11 : schéma de principe d'un appareil XPS.

Les mesures XPS ont été effectuées par le même groupe ayant réalisé les mesures au Département d'Electronique de l'Université de Barcelone, à l'aide d'un instrument Perkin-Elmer PHI-5500 utilisant une radiation Al K $\alpha$ . La pulvérisation des échantillons a été effectuée à l'aide d'un faisceau d'ions Ar $^+$  à 4 keV. Le profil de la composition est obtenu par la mesure du spectre après pulvérisation de l'échantillon à différentes profondeurs.

## II.4 Caractérisations optiques

### II.4.1 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique optique qui permet la détermination simultanée des grandeurs optiques  $n$  et  $k$  (respectivement parties réelle et imaginaire de l'indice optique) ainsi que l'épaisseur d'un film mince. Son principe s'appuie sur l'analyse de la variation de la polarisation d'un faisceau lumineux incident après sa réflexion à la surface de l'échantillon (Figure II.12) [10]. Une analyse plus fine des spectres permet de remonter à la nature des couches en termes de fraction des phases constituées (amorphe, cristalline, vide) [11] ou de composition [12,13]



**Figure II.12 :** Réflexion des composantes parallèle et perpendiculaire du champ électrique de l'onde incidente sur une surface d'un échantillon.  $\vec{E}_i$  et  $\vec{E}_r$  sont respectivement, les champs électriques des ondes incidentes et réfléchies.  $\vec{E}_p$ ,  $\vec{E}_s$ ,  $n$  et  $k$  sont respectivement les composantes de l'onde incidente parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du milieu.

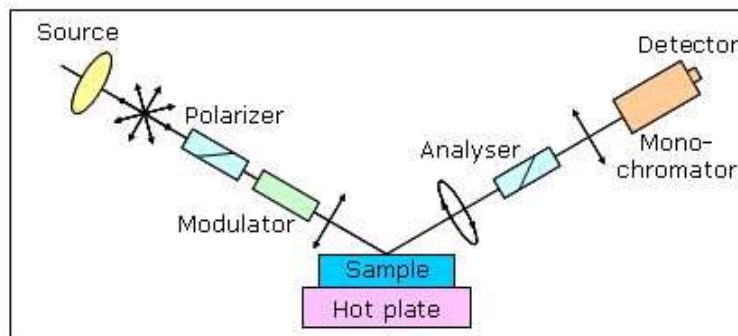
Après réflexion sur l'échantillon, le champ électrique est représenté par le coefficient de réflexion parallèle,  $r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}}$ , et le coefficient de réflexion perpendiculaire,  $r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}}$ , qui correspondent à chacune des composantes du champ électrique. Le rapport entre ces deux coefficients est donné par une relation dépendante des angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  [10]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \times \exp(i\Delta) \quad (\text{II.5})$$

La détermination de ce rapport permet de connaître les angles  $\psi$  et  $\Delta$ , et donc les grandeurs physiques du matériau (épaisseur, indice de réfraction et coefficient d'extinction).

Expérimentalement, l'ellipsométrie consiste à mesurer l'état de polarisation d'une lumière blanche réfléchie sur la surface après avoir été polarisée par un polariseur. Elle comporte :

6. Une source lumineuse (lampe à xénon) qui génère une lumière blanche naturelle (non polarisée).
7. Un polariseur qui dirige le champ électrique de l'onde suivant son axe.
8. un barreau modulateur biréfringent qui introduit un déphasage  $\phi$  entre les composantes parallèles et perpendiculaires du champ électrique de l'onde.
9. L'échantillon où la polarisation de l'onde se change.
10. Analyseur pour analyser la lumière réfléchie.
11. Un monochromateur et un photomultiplicateur qui forment le détecteur.



**Figure II.13:** Schématisation du dispositif expérimental.

Le faisceau arrive sur l'échantillon avec un angle  $\phi_0 = 66.7^\circ$  et se réfléchit avec le même angle avant d'entrer dans le monochromateur. L'intensité détectée est une fonction des angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  et du déphasage  $\phi$ . Donc un spectre expérimental d'ellipsométrie montre deux composantes d'intensité  $I_s$  et  $I_c$  qui sont fonction de l'énergie de la lumière incidente dans la gamme 1.5 – 5 eV avec un pas d'acquisition de 0.025 eV.

Cependant en utilisant la loi de Snell-Descartes :

$$n_0 \sin \phi_0 = n_1 \sin \phi_1 \quad (\text{II.6})$$

Avec  $n_0$  l'indice de réfraction de l'air,  $n_1$  l'indice de réfraction de la couche et  $\phi_1$  l'angle réfracté, il est possible de calculer l'indice équivalent  $n_1$  du milieu 1, aussi appelé pseudo-indice lorsque le milieu 1 est en fait composé de plusieurs couches, comme étant une fonction des angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  selon la relation suivante:

$$n_1 = n_0 \tan \phi_0 \left[ 1 - \frac{4 \tan \psi \times \exp(i\Delta)}{(1 + \tan \psi \times \exp(i\Delta))^2} \times \sin^2 \phi_0 \right]^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

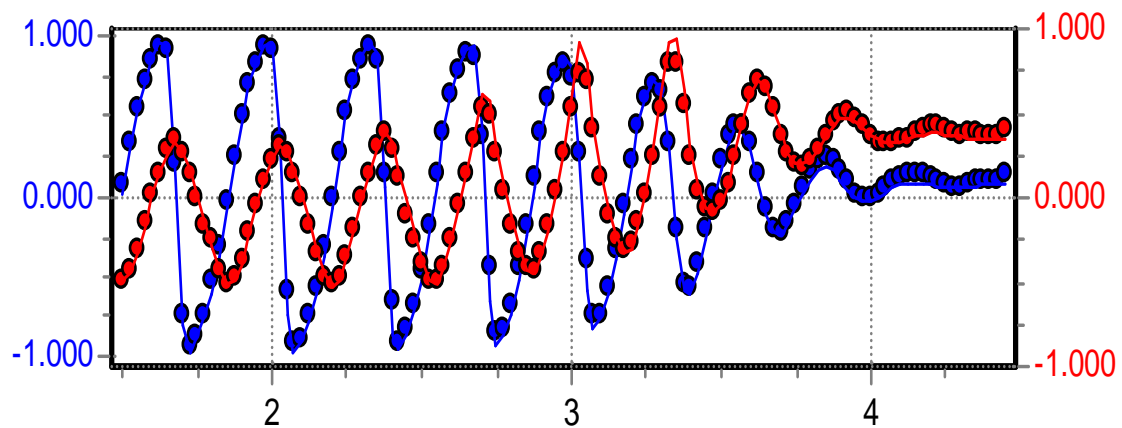
Pour le cas des couches minces, il est nécessaire d'utiliser un modèle dans lequel on ajustera les épaisseurs et les indices des couches. Nous avons utilisé logiciel appelé Delta Psi2 [14] dans lequel un modèle de dispersion appelé « *New Amorphous* » est appliqué, dans le but de simuler les spectres expérimentaux. Ce modèle est décrit par les équations d'évolution de l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  :

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

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} & \text{si } \omega > \omega_g \\ 0 & \text{si } \omega \leq \omega_g \end{cases} \quad \text{Avec} \quad \begin{cases} B = \frac{f_j}{\Gamma_j} (\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2) \\ C = 2f_j\Gamma_j(\omega_j - \omega_g) \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

$f_j$  est une force d'oscillateur,  $\omega_{j,g}$  sont des énergies d'oscillateur libre (eV),  $\Gamma_j$  est un facteur d'amortissement, et  $n_\infty$  est l'indice à haute énergie.

Pour une meilleure simulation, l'écart  $\chi$  entre la courbe expérimentale et celle théorique doit être le plus petit possible. La figure II.14 montre une simulation typique d'un spectre expérimental avec un écart faible ( $\chi = 24$ ). L'épaisseur obtenue est égale à 1280 nm, et l'indice est 1,595 à une énergie de 1,95 eV.





**Figure II.14 :** Simulation typique des deux composantes d'intensité détectée en fonction de l'énergie pour une couche de 1280 nm d'épaisseur. Les points circulaires sont les données expérimentales et les lignes pleines sont les simulations.  $I_s$  et  $I_c$  représentent les composantes de l'intensité détectée.

## II.4.2 La spectroscopie M-lines

La spectroscopie M-lines est une technique de caractérisation optique des matériaux, connue dans la littérature sous les noms de "Prism Coupler Spectroscopy" et "Dark Lines Spectroscopy".

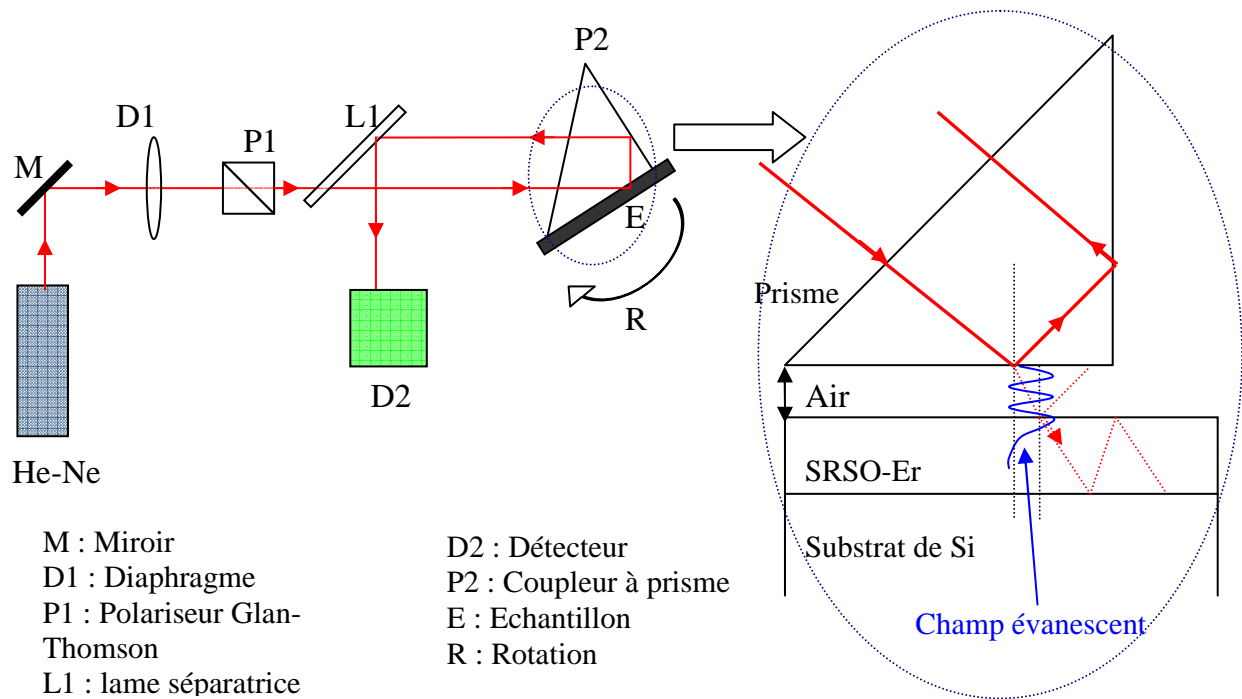
Cette technique développée dans les années 70 permet de déterminer simultanément l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche mince analysée. Selon la nature de celle-ci, on distingue plusieurs configurations de mesure : la configuration *modes guidés* [15], et la configuration *modes à pertes* [16]. Le type de mode dépend de l'indice de réfraction de la couche ( $n_c$ ), du substrat ( $n_s$ ) et de l'air ( $n_{air}$ ) :

1.  $n_c > n_s > n_{air} \Rightarrow$  modes guidés
2.  $n_s > n_c > n_{air} \Rightarrow$  modes à pertes (ou Leaky mode)

De récents développements de la méthode M-lines ont aussi permis de déterminer les facteurs d'extinction et donc les pertes de certaines couches minces [17]. Au cours de cette thèse, deux configurations de mesure ont été utilisées : la configuration *guided modes* et *leaky modes* selon que l'on ait respectivement un indice de réfraction de la couche mince analysée supérieur ou inférieur à l'indice du substrat.

Le principe consiste à réaliser une excitation sélective des modes de la couche (modes guidés) ou de ceux du substrat (modes à pertes). Cette excitation s'effectue par couplage avec le champ évanescent créé par la réflexion total dans un prisme. La sélectivité est assurée par la variation de l'angle d'incidence du faisceau laser dans le prisme monté sur une platine de rotation.

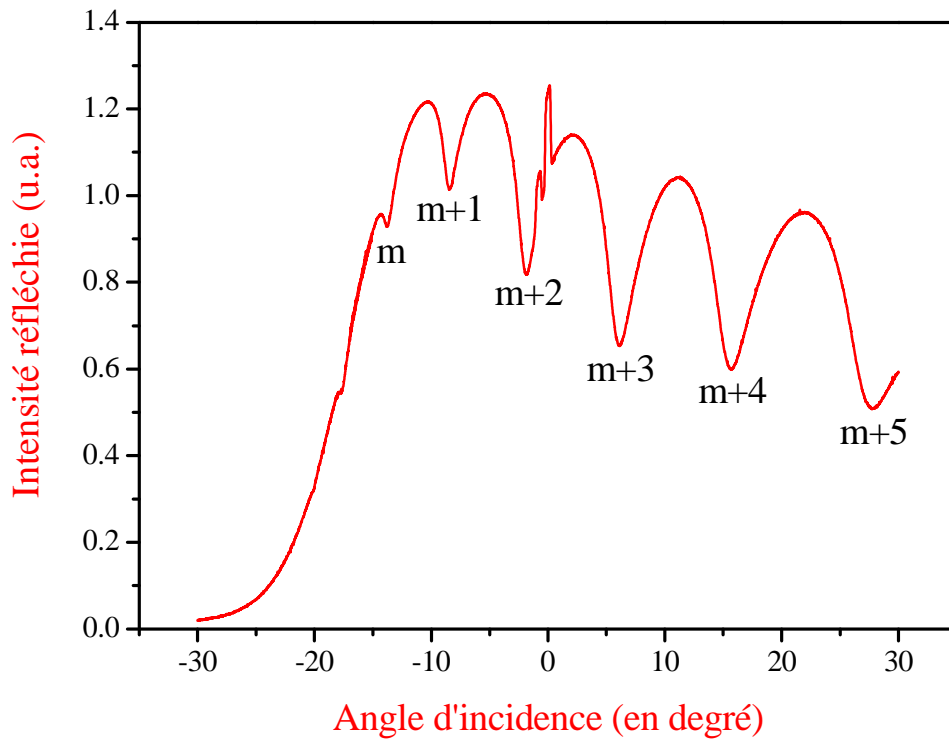
Concernant le dispositif expérimental, la spectroscopie M-lines comporte un laser Hélium-Néon avec une longueur d'onde de 632,8 nm (1,95 eV), un miroir, un diaphragme, un polariseur Glan Thomson, un prisme de verre LaSF35 à angle droit fixé sur un support qui possède un mouvement de rotation, une lame séparatrice et un photodétecteur silicium (Figure II.15).



**Figure II.15 :** Schéma de l'installation du dispositif de spectroscopie M-lines à gauche, et à droite une figure agrandie pour le point de contact entre le prisme et l'échantillon.

Le faisceau laser incident est polarisé, soit en mode transverse électrique (TE), soit en mode transverse magnétique (TM). Dans notre cas, le mode le plus souvent utilisé est le mode TE. Après polarisation, la lumière arrive sur le point de contact entre le prisme et le film à analyser. Ce point de contact est assuré par une pression constante délivrée par un vérin pneumatique, système permettant une plus grande reproductibilité des mesures. La distance entre le film et le prisme doit être inférieure à  $\lambda/2$ . Deux configurations de mesure existent, en réflexion avec un prisme à angle droit, et en transmission avec un prisme isocèle. En utilisant la configuration "Réflexion", le faisceau émergent parallèle au faisceau incident peut être réfléchi par la lame séparatrice sur le détecteur.

Un spectre M-lines représente la variation de l'intensité réfléchie détectée en fonction de l'angle d'incidence sur l'échantillon (Figure II.16). Les minima d'intensité correspondent aux modes guidés ou à pertes. Le nombre de modes de propagation augmente avec l'épaisseur de la couche mais aussi avec le contraste d'indice entre la couche mince et les milieux environnants [18].



**Figure II.16:** Spectre *M-lines* typique pour une couche SRSO-Er, *m* est l'ordre du mode.

Les valeurs des angles d'incidence sont ensuite déduites du spectre, puis utilisées dans un calcul numérique basé sur les équations des modes guidés [15] ou des modes à pertes [16], pour obtenir l'épaisseur et l'indice du film analysé.

## II.4.3 Spectroscopie de photoluminescence

### II.4.3.1 Principe et dispositifs expérimentaux

La spectroscopie de photoluminescence (PL) que nous utiliserons au laboratoire permet d'étudier l'émission d'un matériau en réponse à une excitation optique par un faisceau lumineux. L'excitation ne se produit que pour une énergie de photon incident supérieure ou égale à celle du gap du matériau. L'absorption de cette énergie incidente promeut les électrons de l'état fondamental vers l'un des états excités. Le retour d'un des électrons excités vers l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie  $h\nu$  correspondant à la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental. Cette désexcitation s'opère après un certain temps caractéristique appelé "durée de vie".

Le dispositif de PL utilisé pour cette étude est présenté sur la Figure II.17. Le faisceau d'excitation est généré par un laser Argon accordable (Argon Innova 90C) dont plusieurs longueurs d'onde dans la gamme visible telles que, 457.9, 465.8, 472.7, 467.5, 488, 469.5, 501.5, 514.5, et 528.7 nm sont disponibles. Avant d'être réfléchi et focalisé sur l'échantillon, le faisceau continu du laser est haché par un chopper (Chopper Thorlabs) qui tourne à une fréquence choisie de façon à assurer, d'une part, l'excitation de l'échantillon et accorder, d'autre part, un temps suffisant aux électrons excités pour retourner à l'état fondamental.

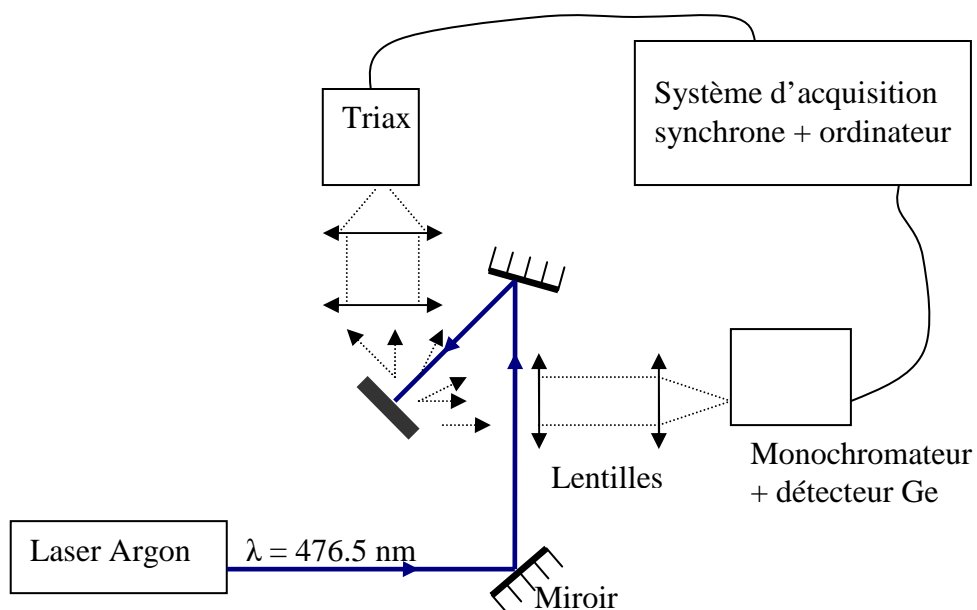
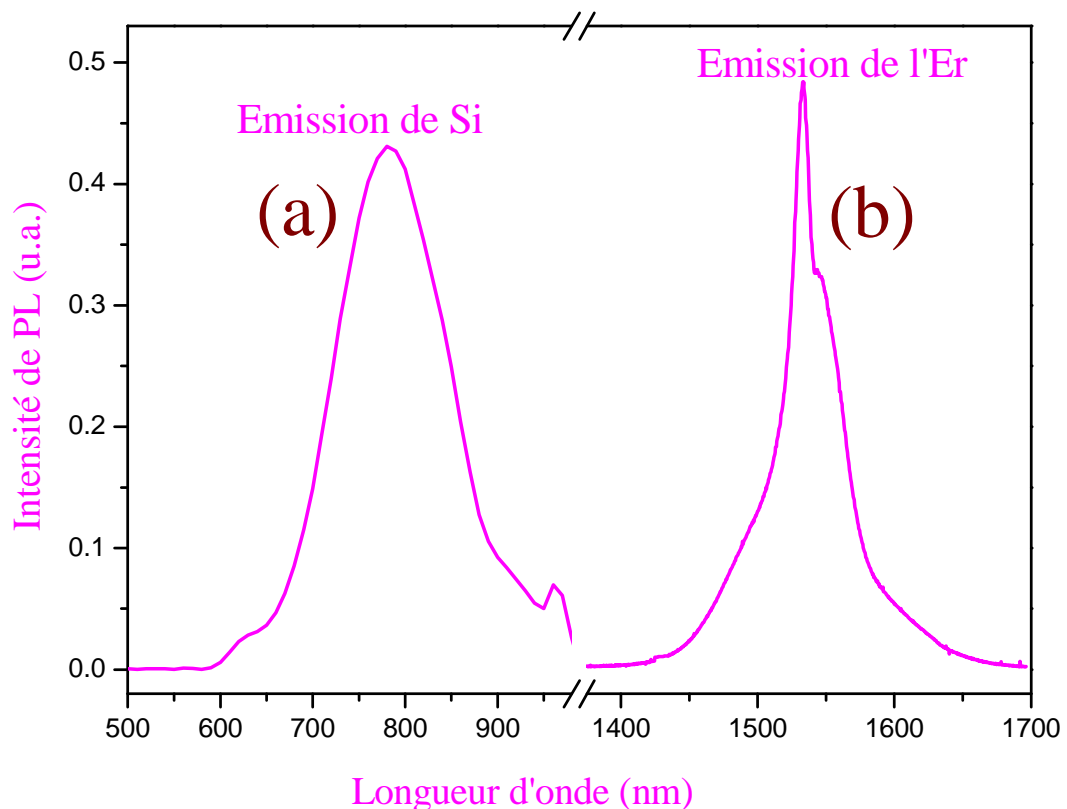


Figure II.17: Configuration des dispositifs expérimentaux de la spectroscopie PL.

L'émission résultant de la désexcitation est focalisée par deux lentilles successives dans un monochromateur qui sélectionne les longueurs d'onde émises et les réacheminent vers :

- Un détecteur Ge (Northcoast) refroidi à l'azote liquide qui est capable de détecter la lumière infrarouge dans la gamme 800-1800 nm, (Figure II.18.a).
- Un détecteur TRIAX pour détecter l'émission de photons dans le domaine du visible et du proche infrarouge (400-1100 nm (Figure II.18.b).

Enfin, ces deux détecteurs sont connectés à un système d'acquisition synchrone "lock-in amplifier" pour amplifier le rapport signal/bruit. Les spectres de PL sont ensuite enregistrés sur un ordinateur.



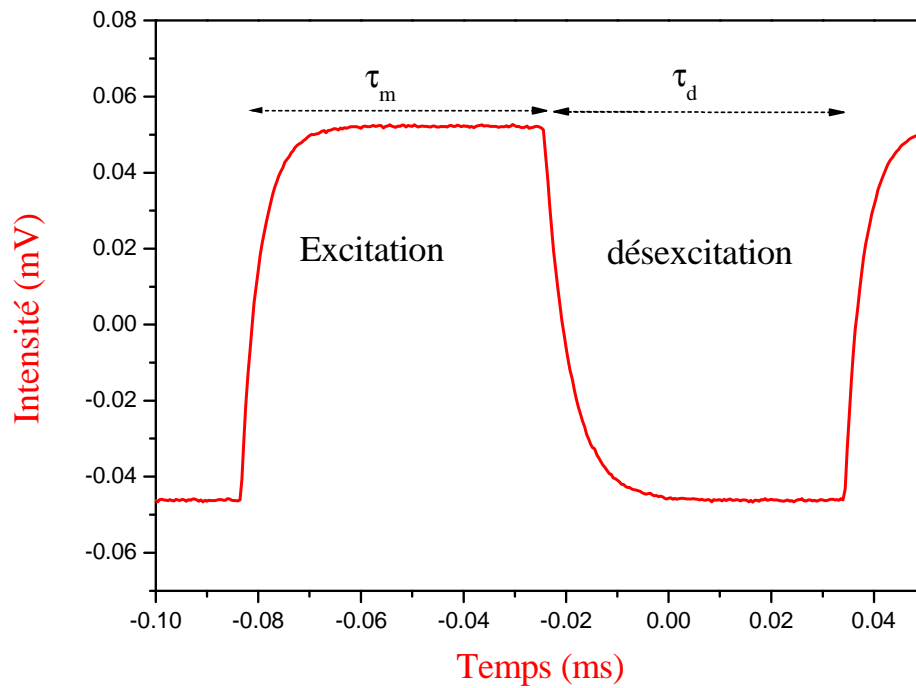
**Figure II.18 :** (a) Spectre de PL du Si enregistré par le Triax visible. (b) Spectre de PL de l'Er enregistré par le détecteur Ge infrarouge.

Cependant, pour nos couches dopées avec des ions Er, plusieurs longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_{exc}$ ) peuvent être utilisées pour mettre en évidence ou non le transfert d'énergie Si-Er. Comme le montre la figure d'absorption des ions Er (Figure I.5, paragraphe 1.2), la longueur d'onde de 488 nm délivrée par le laser  $Ar^+$  est résonnante avec le niveau d'énergie

$^4F_{3/2}$  de l'Er alors que celle de 476.5 nm est non résonnante. C'est cette dernière que nous utilisons pour démontrer le transfert d'énergie des nanograins de Si vers les ions  $\text{Er}^{3+}$ .

### II.4.3.2 PL résolue dans le temps

Il est également important d'étudier la population des niveaux d'énergie dans le temps en mesurant la durée de vie du niveau excité  $^4I_{13/2}$ . Pour cela, nous utiliserons un oscilloscope branché au système d'acquisition synchrone, afin d'enregistrer les spectres d'excitation (temps de montée :  $\tau_m$ ) et de désexcitation (temps de déclin :  $\tau_d$ ) des ions Er (Figure II.19).



**Figure II.19:** Intensité de PL à 1.54  $\mu\text{m}$  en fonction du temps montré sur l'oscilloscope pour une période excitation-désexcitation.

## Références

- [1] M. Morales, Y. Leconte, R. Rizk, D. Chateigner, J. Appl. Phys. **97**, 034307-1 ( 2004).
- [2] S. Kerdiles, A. Berhelot, F. Gourbilleau, R. Rizk, Appl. Phys. Lett. **76**, 2373 (2000).
- [3] S. Swann, Phys. Technol. **19**, 67 (1988).
- [4] J.E. Olsen, F. Shimura, J. Appl. Phys. **66**, 1353, (1989).
- [5] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, and G. Lukovsky, J. Vac. Sci. Tech. **A4**, 689 (1986).
- [6] F.Yun, B.J. Hinds, S. Hatatani, S. Oda, Q.X. Zhao and M. Willander, Thin Solid Films **375**, 137 (2000).
- [7] Thèse de Céline Ternon, Université de Caen BN (2002).
- [8] Thèse de Nicolas Vivet, Université de Caen BN, (2008).
- [9] Thèse de David Breard, Université de Caen BN, (2007).
- [10] R.M.A. Azzam et N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam (1977).
- [11] B. DREVILLON. Phase modulated ellipsometry from the ultraviolet to the infrared : *in situ* application to the growth of semiconductors. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, **27**, pages 1, 1993.
- [12] ] S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau, and R. Rizk, J. Appl. Phys. **85**, 4032 (1999).
- [13] S. Charvet, R. Madelon, and R. Rizk, Solid-State Electron. **45**, 1505 (2001).
- [14] HORIBA Jobin Yvon SAS, [www.jobin-yvon.fr](http://www.jobin-yvon.fr).
- [15] R. Ulrich, and R. Torge, Applied Optics, **12** 2901, (1973).
- [16] R. T. Kersten. Optica acta, **22**, 503, (1975).
- [17] J Cardin, D Leduc, Appl. Opt., (2008).
- [18] Thèse de Julien Cardin, Université de Nantes (2004).

# Chapitre III

## Résultats expérimentaux : Caractérisations structurales

### Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les propriétés structurales des différentes séries d'échantillons fabriqués. Ces caractéristiques structurales sont déterminées par le biais des techniques expérimentales FTIR, EDX, MET, et SIMS telles que décrites dans le chapitre II. L'analyse des spectres FTIR obtenus, soit en incidence de Brewster, soit en incidence normale, a permis d'étudier d'une part la structure de la couche, et de déterminer, d'autre part, l'excès de Si dans nos couches. Les résultats des observations effectuées en MET, ainsi que les analyses SIMS et EDX, seront présentés et interprétés pour déterminer la microstructure et la composition de nos films. L'objectif est de pouvoir corrélérer ces deux éléments (microstructure et composition) aux propriétés optiques de nos couches, lesquelles seront décrites dans le chapitre suivant.

### III.1 Echantillons fabriqués (différentes séries)

Dans le cadre de cette étude, plusieurs séries d'échantillons ont été fabriquées, en variant des paramètres de dépôt pour optimiser les propriétés microstructurales et optiques des films minces. En effet, selon les applications cherchées (Cf Chapitre V), et sur la base des processus non radiatifs décrits dans le chapitre I (Cf paragraphe 1.2), il sera nécessaire de contrôler l'excès de Si et la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$  incorporés dans la couche. Le tableau III.1 décrit les échantillons des différentes séries  $\mathbf{A}_i$  ( $i = 1,2,3$ ) correspondant à des températures de substrat,  $T_s$ , variant entre 400°C et 600°C. Pour chacune de ces séries, seule la densité de puissance radiofréquence appliquée sur la cathode de Si, ( $DP_{\text{Si}}^{\text{RF}}$ ) a été variée



dans le domaine indiqué, alors que les densités de puissance radiofréquence appliquées sur les cathodes de SiO<sub>2</sub>, ( $DP_{SiO_2}^{RF}$ ) et d'Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ( $DP_{Er_2O_3}^{RF}$ ), ainsi que la pression du plasma, ( $P_{\text{plasma}}$ ), sont maintenues constantes respectivement à 7.4 W·cm<sup>-2</sup>, 0.74 W·cm<sup>-2</sup> et 3 mTorr.

Les échantillons des séries **B**, **C** et **D** ont été fabriqués avec la valeur optimisée de  $T_s=500^\circ\text{C}$ , dans le but d'optimiser les autres paramètres tels que  $DP_{SiO_2}^{RF}$ ,  $DP_{Er_2O_3}^{RF}$  et  $P_{\text{plasma}}$ . Les paramètres de dépôt de ces échantillons sont reportés dans les tableaux III.2, III.3, et III.4 pour les séries B, C et D, respectivement.

<b>Série A</b>	$DP_{SiO_2}^{RF} = 7.4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , $DP_{Er_2O_3}^{RF} = 0.74 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $P_{\text{plasma}} = 3 \text{ mTorr}$									
	$DP_{Si}^{RF}$ (W·cm <sup>-2</sup> )	<b>0,74</b>	<b>0,89</b>	<b>1,03</b>	<b>1,18</b>	<b>1,33</b>	<b>1,48</b>	<b>1,63</b>	<b>1,77</b>	<b>2,07</b>
<b>Série A1</b>	$T_s = 600^\circ\text{C}$	C194	C211	C208	C196	C200	C197	C201	C198	C233
<b>Série A2</b>	$T_s = 500^\circ\text{C}$	C212		C236	C237	C202		C204	C 203	C223
<b>Série A3</b>	$T_s = 400^\circ\text{C}$					C217	C216	C214	C213	C234

**Tableau III.1 :** Echantillons des différentes séries A,  $DP_{Si}^{RF}$  varie entre 0,74 et 2,07 W·cm<sup>-2</sup>,  $T_s$  varie entre 400 et 600°C.  $DP_{SiO_2}^{RF}$ ,  $DP_{Er_2O_3}^{RF}$  et  $P_{\text{plasma}}$  sont fixes.

<b>Série B</b>	$DP_{SiO_2}^{RF} = 8.9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , $DP_{Er_2O_3}^{RF} = 0,59 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $P_{\text{plasma}} = 3 \text{ mTorr}$				
	$DP_{Si}^{RF}$ (W·cm <sup>-2</sup> )	<b>1,33</b>	<b>1,48</b>	<b>1,63</b>	<b>1,77</b>
<b>Série B</b>	$T_s = 500^\circ\text{C}$	C390	C392	C398 C347	C393

**Tableau III.2 :** Echantillons de la série B,  $DP_{Si}^{RF}$  varie entre 1,33 et 1,77 W·cm<sup>-2</sup>,  $T_s$ ,  $DP_{SiO_2}^{RF}$ ,  $DP_{Er_2O_3}^{RF}$  et  $P_{\text{plasma}}$  sont fixes.

Série C	$DP_{SiO_2}^{RF} = 8,9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , $DP_{Er_2O_3}^{RF} = 0,44 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $P_{\text{plasma}} = 3 \text{ mTorr}$				
	$DP_{Si}^{RF} \text{ (W} \cdot \text{cm}^{-2})$	<b>1,33</b>	<b>1,48</b>	<b>1,63</b>	<b>1,77</b>
Série C	$T_s = 500^\circ\text{C}$	C397	C388	C311 C344 C345 C400	C389

Tableau III.3 : Echantillons de la série C,  $DP_{Si}^{RF}$  varie entre 1,33 et 1,77  $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $T_s$ ,  $DP_{SiO_2}^{RF}$ ,  $DP_{Er_2O_3}^{RF}$  et  $P_{\text{plasma}}$  sont fixes.

Série D	$DP_{SiO_2}^{RF} = 8,9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , $DP_{Si}^{RF} = 1,63 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $DP_{Er_2O_3}^{RF} = 0,44 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$				
	$P_{\text{plasma}} \text{ (mTorr)}$	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Série D	$T_s = 500^\circ\text{C}$	C396	C399 C359	C400	C394

Tableau III.4 : Echantillons de la série D,  $P_{\text{plasma}}$  varie entre 1 et 4 mTorr,  $T_s$ ,  $DP_{SiO_2}^{RF}$ ,  $DP_{Er_2O_3}^{RF}$  et  $DP_{Si}^{RF}$  sont fixes.

## III.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)

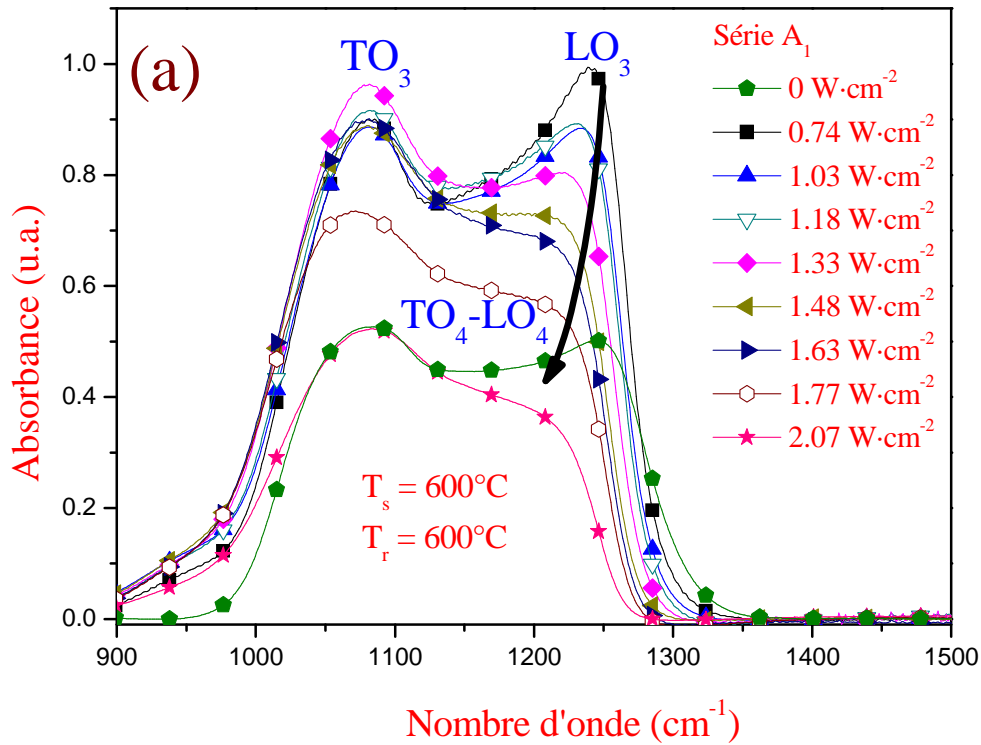
### III.2.A Incidence de Brewster

Ces spectres sont enregistrés sous incidence de Brewster ( $65^\circ$ ) dans le but de pouvoir détecter le mode optique longitudinal ( $LO_3$ ) associé à la liaison Si – O – Si ( $180^\circ$ ) autour de  $1250 \text{ cm}^{-1}$ . Ce mode est une signature de l'interface Si/SiO<sub>2</sub> et reflète donc le degré de la séparation de phase entre Si et SiO<sub>2</sub> [1,2].

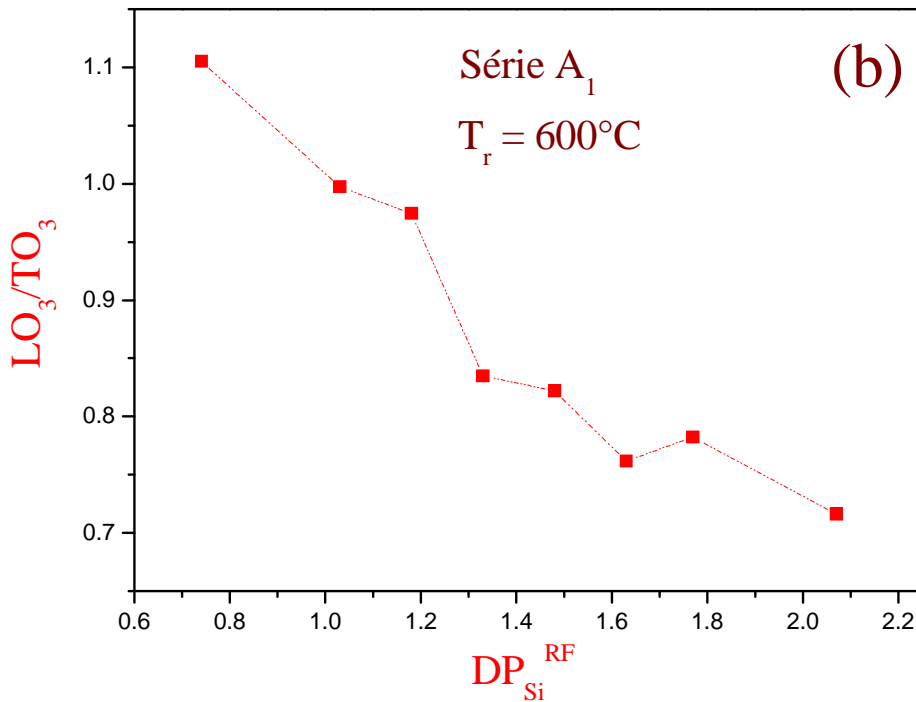
#### III.2.A.1 Effet de la densité de puissance sur la cathode de silicium :

Rappelons d'abord qu'une augmentation (diminution) de la densité de puissance sur la cathode silicium,  $DP_{Si}^{RF}$ , est de nature à accroître (baisser) l'excès de silicium dans la film.

La figure III.1(a) montre l'évolution des spectres FTIR en fonction de  $DP_{Si}^{RF}$  pour les échantillons de la série A<sub>1</sub> recuits à  $T_r = 600^\circ\text{C}$ . Les spectres sont normalisés pour une épaisseur de 1 nm.



**Figure III.1.a :** Evolution des spectres FTIR collectés sous incidence de Brewster, en fonction de la  $DP_{Si}^{RF}$ , pour les échantillons de la série A<sub>1</sub>, recuits à  $600^\circ\text{C}$ .



**Figure III.1.b :** Evolution du rapport  $LO_3/TO_3$  en fonction de la  $DP_{Si}^{RF}$  pour série  $A_1$ .

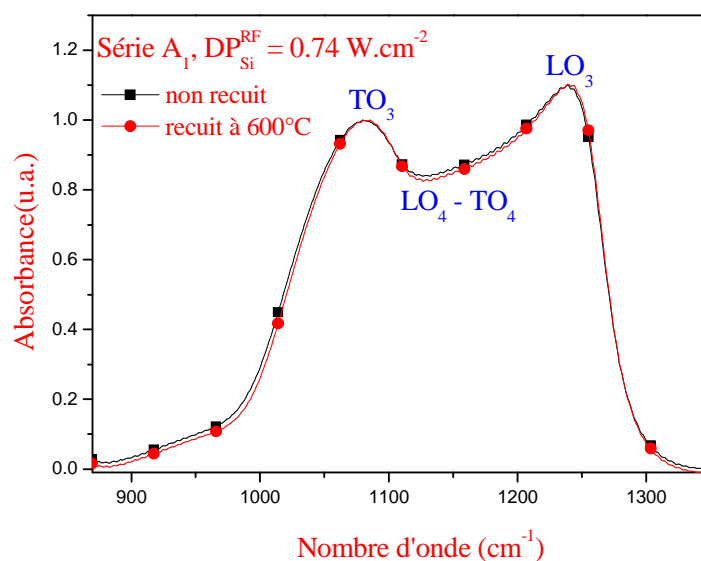
Le spectre d'un échantillon de silice pure est présenté comme référence pour permettre la comparaison avec chacun des spectres de nos échantillons de silice enrichie en Si. Le film mince référence de silice pure a été fabriqué avec les mêmes conditions de dépôt que la série  $A_1$  avec  $DP_{Si}^{RF} = 0 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Dans un premier temps, on observe une diminution progressive de l'intensité du mode  $LO_3$  qui peut être expliquée par l'une ou l'autre des hypothèses suivantes:

- 1 - L'excès de Si augmente, comme prévu, lorsque  $DP_{Si}^{RF}$  est accrue, induisant ainsi la formation de Ngs-Si de taille croissante. Il s'ensuit une diminution du rapport interface/volume et donc du montant de liaisons Si-O, d'où la décroissance observée de l'intensité du mode  $LO_3$ .
- 2 - Au cas où l'excès de Si est inchangé, la formation de Ngs-Si de taille croissante  $DP_{Si}^{RF}$ , inhérente à la diminution des liaisons Si-O (c'est à dire du mode  $LO_3$ ), serait due à la diminution du nombre de germes.

Dans les deux cas, la diminution de l'intensité du mode  $LO_3$  ( $I_{LO_3}$ ) est accompagnée d'un comportement similaire du mode  $TO_3$  à environ  $1080\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations d'élongation asymétrique des atomes d'oxygène dans le groupe Si-O-Si au sein de la silice volumique [3,4]. Ceci est une indication de la réduction de la silice volumique avec  $DP_{Si}^{RF}$ . Comme le montre la figure III.1b, le rapport entre les intensités des modes  $LO_3$  et  $TO_3$  décroît lorsque  $DP_{Si}^{RF}$  croît. Cette évolution, couplée à celle observée dans la figure III.1.a, suggère d'une part une diminution du nombre de liaisons Si – O – Si à  $180^\circ$  présentes dans le film, et indique, d'autre part, la formation de Ngs-Si de grande taille. Ces observations corroborent les éléments décrits par la première hypothèse.

Par ailleurs, on constate une augmentation de l'intensité des modes de vibration du doublet  $LO_4$ - $TO_4$  par rapport à celle du mode  $LO_3$ . Ces modes sont une signature du désordre dans la matrice  $SiO_2$  [5], lequel apparaît croissant avec  $DP_{Si}^{RF}$  et donc avec l'excès de silicium. Cet excès ne semble pas se prêter à une séparation de phase vis-à-vis de la silice environnante après le recuit à  $600^\circ\text{C}$ . En effet, la figure III.2 présente deux spectres FITR quasi-identiques d'un échantillon de la série  $A_1$  mesurés avant et après recuit à  $600^\circ\text{C}$ . L'absence d'évolution des modes de vibration après recuit à  $600^\circ\text{C}$  confirme le fait qu'un tel traitement thermique n'est pas suffisant pour séparer les phases Si et  $SiO_2$  et donc atténuer le désordre révélé par l'intensité du doublet  $LO_4$  -  $TO_4$ . A noter que la séparation de phase entre le silicium amorphe et la silice ne commence à se produire que pour  $T_r \geq 650^\circ\text{C}$  [6,7].



**Figure III.2 :** Comparaison entre deux spectres FTIR collectés sous incidence de Brewster pour un échantillon de la série  $A_1$  non recuit et recuit à  $600^\circ\text{C}$ .

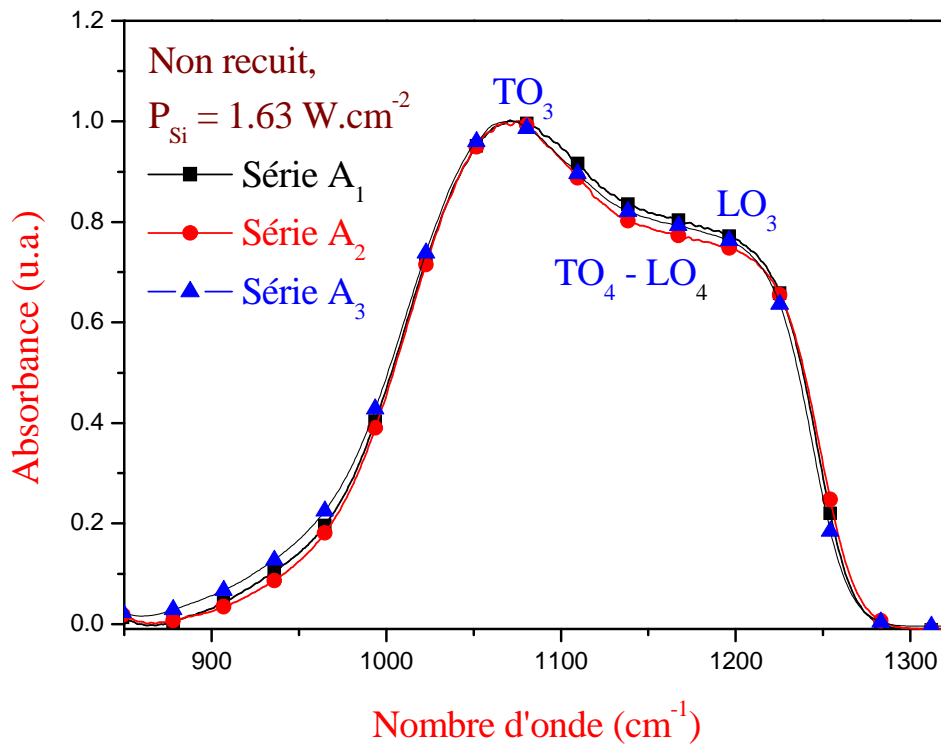
Un comportement similaire a été également observé pour les séries A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub>, mais non montrés ici.

### III.2.A.2 Effet de la température de dépôt :

La figure III.3 montre les spectres FTIR pour trois échantillons des séries A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub>, pour les dépôts à T<sub>s</sub> = 600°C, 500°C et 400°C, respectivement.

Ces spectres sont normalisés à l'intensité du mode TO<sub>3</sub> pour étudier l'évolution de l'interface Si/SiO<sub>2</sub> et du désordre avec T<sub>s</sub>. Les trois échantillons ont été déposés avec les mêmes densités de puissances sur les cibles,  $DP_{Si}^{RF}$ ,  $DP_{SiO_2}^{RF}$ ,  $DP_{Er_2O_3}^{RF}$ , et ont été examinés avant tout recuit pour ne garder que les effets de T<sub>s</sub> et éviter la contribution du traitement thermique post-dépôt.

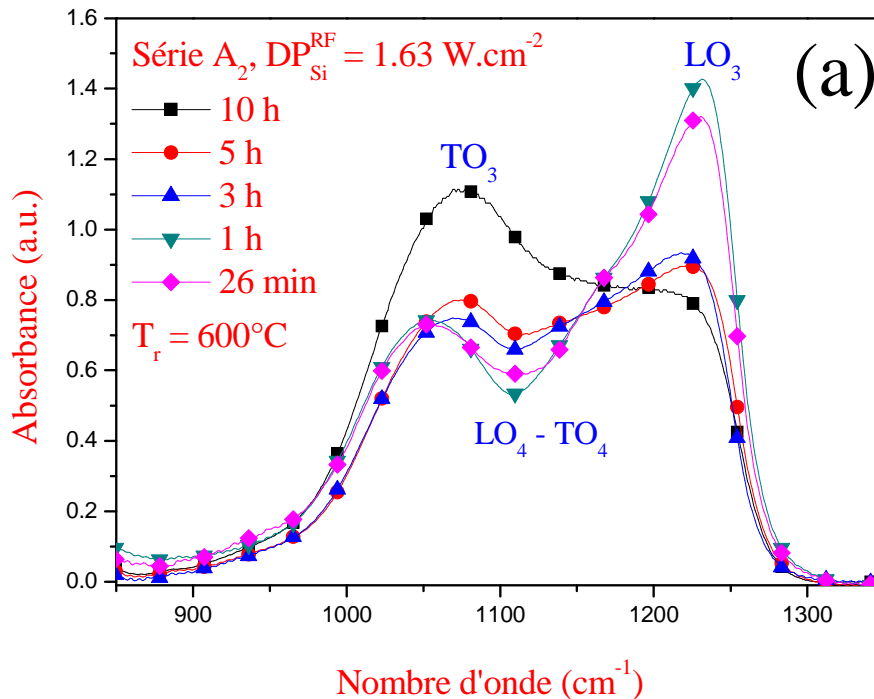
Cette figure montre une faible variation au niveau des modes LO<sub>3</sub> et du doublet LO<sub>4</sub> – TO<sub>4</sub>, reflétant ainsi le faible impact de T<sub>s</sub>, tant sur l'interface que sur le désordre. En effet, aucune variation remarquable de la position du mode TO<sub>3</sub> n'est constatée et le doublet LO<sub>4</sub> – TO<sub>4</sub> reste quasi inchangé. La faible évolution dans l'intensité du mode LO<sub>3</sub> est attribuée à la différence d'épaisseur des échantillons, comme nous allons le montrer dans le paragraphe suivant.



**Figure III.3 :** Spectres collectés sous incidence de Brewster et normalisés à l'intensité du mode  $TO_3$ , pour trois échantillons ayant été déposés avec la même  $DP_{Si}^{RF}$  et différentes  $T_s$ .

### III.2.A.3 Effet de l'épaisseur :

Dans le but d'étudier l'effet de l'épaisseur de la couche sur sa structure, une série d'échantillons a été déposée dans les mêmes conditions que la série  $A_2$  ( $T_s = 500^\circ\text{C}$ ,  $DP_{Si}^{RF} = 1,63 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), mais avec différentes durées de dépôt résultant, bien entendu, en différentes épaisseurs. Après un recuit à  $T_r = 600^\circ\text{C}$ , les spectres FTIR sont normalisés à l'épaisseur (figure III.4). On observe dans un premier temps que  $I_{LO_3}$  est plus élevée pour les échantillons les plus minces (dépôts  $\leq 1\text{h}$ ) indiquant une présence importante de la silice interfaciale au début de la croissance du film. En contrepartie,  $I_{TO_3}$  qui est la signature de la silice volumique, est minimale conduisant à un rapport  $I_{LO_3}/I_{TO_3}$  supérieur à 1. Puis, avec l'augmentation progressive de l'épaisseur du film,  $I_{LO_3}$  décroît au profit de  $I_{TO_3}$ , pour arriver à un rapport  $I_{LO_3}/I_{TO_3}$  inférieur à 1 pour l'échantillon le plus épais. Avec le temps de dépôt, la proportion de silice volumique devient plus importante que celle de la silice interfaciale.



**Figure III.4 :** Evolution des spectres FTIR en fonction du temps de dépôt, les spectres sont collectés sous incidence de Brewster, et puis normalisés par rapport à l'épaisseur sur des échantillons de la série A<sub>2</sub> recuits à 600°C.

L'intensité des modes de vibration du doublet TO<sub>4</sub>-LO<sub>4</sub> est élevée pour les couches épaisses, puis elle décroît progressivement avec la diminution de l'épaisseur. Cette évolution indique que le désordre s'accroît avec la croissance du film et il devient donc significatif pour les films épais.

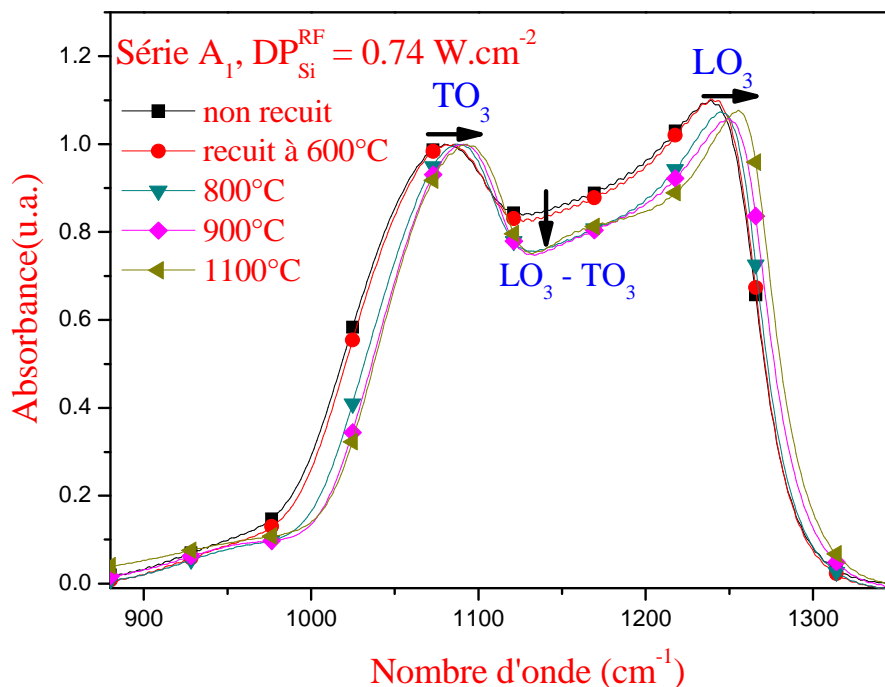
Il est important de noter que les échantillons de la figure III.4 sont déposés à température relativement élevée ( $T_s = 500^\circ\text{C}$ ) pendant différentes durées de dépôt. De ce fait, les couches déposées pendant des temps longs sont soumises de facto à un traitement thermique à 500°C pendant tout le temps de dépôt, alors que celles déposées pendant un temps plus court n'ont subi cet effet que pendant ce court temps de dépôt. Pour analyser l'effet d'un tel recuit en cours de dépôt, il aurait fallu soumettre les échantillons minces à des recuits supplémentaires à 500°C in situ après dépôt. Cette étude n'a pas été effectuée pendant ce travail.

#### III.2.A.4 Effet de la température de recuit :

Les échantillons des différentes séries ont subi un traitement thermique dans le but d'améliorer leurs propriétés optiques. La figure III.5 montre les spectres d'absorption



infrarouge d'un échantillon de la série A<sub>1</sub>, déposé à 600°C pendant 10 h, puis recuit à 600°C, 800°C, 900°C ou 1100°C pendant 1 h. On remarque tout d'abord que le recuit à 600°C a eu peu d'effet, puisqu'aucune différence notable n'est observée entre les spectres du film, avant et après recuit. L'élévation de la température de recuit (T<sub>r</sub>) s'accompagne d'une diminution de l'intensité du doublet de bandes LO<sub>4</sub> – TO<sub>4</sub>, ainsi que d'un décalage des positions des modes TO<sub>3</sub> et LO<sub>3</sub>. Le recuit à des températures supérieures à 600°C favorise donc la séparation de phases entre le Si et la matrice de silice, comme signalé plus haut et reporté par ailleurs [6,7] pour T<sub>r</sub> ≥ 650°C. En effet, la séparation de phase s'accroît lorsque T<sub>r</sub> est accrue, ce qui réduit de plus en plus la quantité de défauts présents dans la couche.



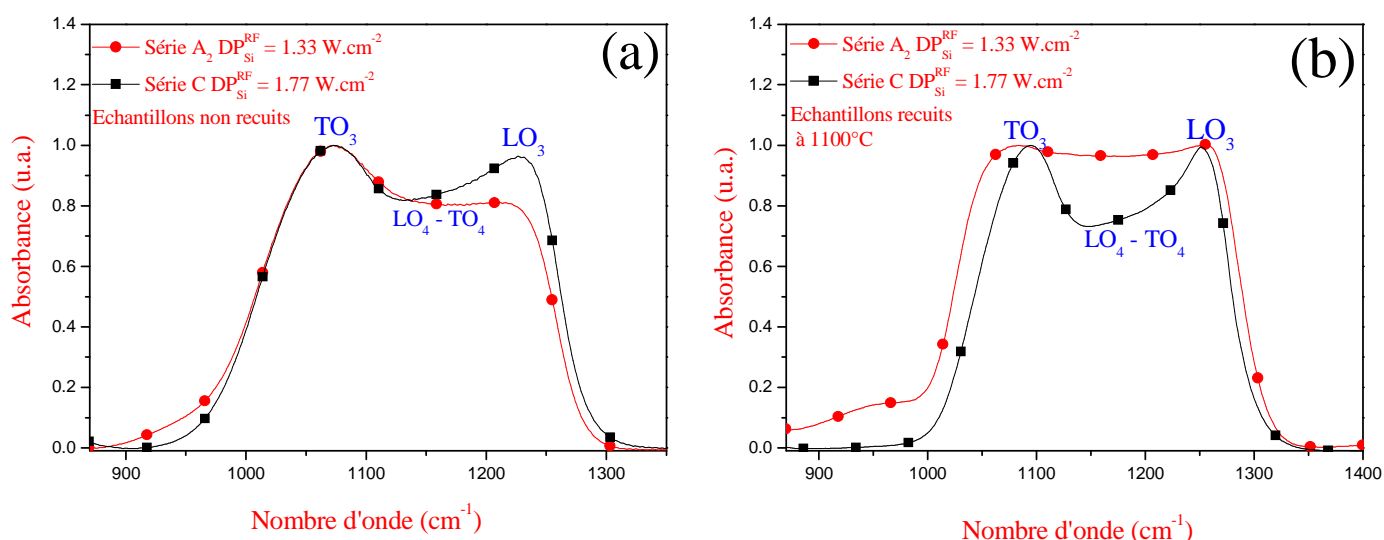
**Figure III.5 :** Spectres FTIR pour un échantillon de la série A<sub>1</sub>, avant et après recuit pendant 1 h aux températures indiquées. Les spectres sont collectés sous incidence de Brewster puis sont normalisés par rapport à l'intensité du mode TO<sub>3</sub>.

### III.2.A.5 Effet de la densité de puissance sur la cathode de silice :

La figure III.6 présente les spectres FTIR des deux échantillons des séries A<sub>2</sub> et C avant (a) et après recuit à 1100°C (b). Les spectres ont été normalisés à l'intensité du mode TO<sub>3</sub>. L'échantillon de la série A<sub>2</sub> ( $DP_{Si}^{RF} = 1,33 \text{ W.cm}^{-2}$ ) a été choisi pour cette comparaison parce qu'il a été déposé à la même T<sub>s</sub> = 500°C que celui de la série C ( $DP_{Si}^{RF} = 1,77 \text{ W.cm}^{-2}$ ). On note aussi que ces deux échantillons ont des épaisseurs comparables.

Pour les échantillons non recuits (Figure III.6 (a)), l'échantillon de la série A<sub>2</sub>, le rapport  $I_{TO_3}/I_{LO_3}$  est supérieur à un alors que ce même rapport pour celui de la série C se rapproche de l'unité. Ceci indique que le nombre de liaisons Si – O – Si ( $\theta = 180^\circ$ ) augmente notablement avec  $DP_{SiO_2}^{RF}$ . De plus, l'augmentation de la puissance sur la cathode de silice ( $DP_{SiO_2}^{RF}$ ) semble favoriser une diminution du désordre au sein des couches comme le suggère l'évolution du doublet de bandes LO<sub>4</sub> – TO<sub>4</sub>.

Après un recuit à 1100°C, les intensités des modes LO<sub>3</sub> et TO<sub>3</sub> sont quasiment équivalents ( $I_{TO_3}/I_{LO_3} \sim 1$ ) démontrant qu'une séparation de phase a été notablement favorisée par le recuit pour le film de la série A<sub>2</sub>, alors que cette même séparation s'est déjà produite durant le dépôt pour la couche de la série C. Par contre, le niveau du désordre est resté élevé pour le film de la série A<sub>2</sub>.



**Figure III.6 :** Comparaison entre un échantillon de la série C avec un autre de la série A<sub>2</sub>, les spectres sont collectés sous incidence de Brewster puis normalisés par rapport à l'intensité du mode TO<sub>3</sub>. (a) Echantillons non recuits, (b) Echantillon recuits à 1100°C.

## Discussion

Après l'observation des différents effets qui régissent l'évolution des spectres FTIR en incidence de Brewster, nous allons analyser les évolutions constatées et les corréluer aux paramètres de dépôt utilisés. Les échantillons du tableau III.1 (Séries A<sub>1</sub>-A<sub>3</sub>) sont fabriqués en variant  $DP_{Si}^{RF}$  pour les trois T<sub>s</sub> appliquées, les autres paramètres de dépôt étant maintenus constants. La figure III.3 a montré que la température du substrat n'avait pas d'impact

significatif sur la microstructure de la couche déposée, contrairement aux effets de  $DP_{Si}^{RF}$  qui est un des paramètres clés, comme l'a révélé la figure III.1. Dans le paragraphe 3.2.A.1 nous avons émis l'hypothèse d'un accroissement de l'excès de Si incorporé lorsque  $DP_{Si}^{RF}$  augmente. Cette incorporation croissante d'un excès de Si se traduit par : (i) la création de plus en plus de lacunes d'oxygène ce qui accentue la sous-stœchiométrie de la matrice de SiO<sub>2</sub>, (ii) l'accroissement de l'interface Si/SiO<sub>2</sub> qui engendre des contraintes interfaciales [8] croissantes qui créeraient de plus en plus de défauts dans la couche. Ces deux facteurs sont responsables de la distorsion des tétraèdres et, par conséquent, de la diminution de l'angle  $\theta$  des liaisons Si – O – Si et O – Si – O [2,9]. Cet effet contribue à la décroissance progressive de I<sub>LO3</sub> par rapport à celle du mode TO<sub>3</sub> lorsque la puissance radiofréquence appliquée sur la cible de Si croît.

La croissance systématique du niveau du doublet de bandes LO<sub>4</sub> – TO<sub>4</sub> par rapport aux autres modes de vibration avec la  $DP_{Si}^{RF}$ , confirme la présence d'une quantité importante de défauts qui sont vraisemblablement induits par l'incorporation croissante d'un excès de Si.

Concernant les figures III.4 (a) et (b), il est clair que l'épaisseur de la couche influence sa microstructure. La croissance de l'intensité du mode LO<sub>3</sub> et le décalage du mode TO<sub>3</sub> avec la décroissance de l'épaisseur du film sont en accord avec les résultats observés par *Martinet et al* [10], *Devine* [11] et *Miyazaki et al.* [12]. Le recuit qui se produit en cours de dépôt qui peut durer plusieurs heures ne semble pas apporter d'améliorations significatives sur la qualité de la couche (diminution des défauts, par exemple) lorsque la température de dépôt est variée de 400°C à 600°C (Figure III.4). Cet aspect est assez net pour les couches d'épaisseur élevée. Néanmoins, le recuit à des T<sub>r</sub> élevées favorise la séparation des phases (Figure III.5) et diminue ainsi le désordre dans la couche.

Afin d'améliorer la qualité de la matrice hôte, les échantillons des séries B, C et D ont été déposés avec une  $DP_{SiO_2}^{RF} = 8,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  qui est plus élevée que celle pour les séries A<sub>i</sub>. Le but est de diminuer la quantité de Si incorporé, et donc de diminuer la quantité de défauts dans la couche en croissance. Les films de ces séries présentent, comme attendu, une diminution de l'intensité du doublet LO<sub>4</sub> – TO<sub>4</sub> (Figure III.6).

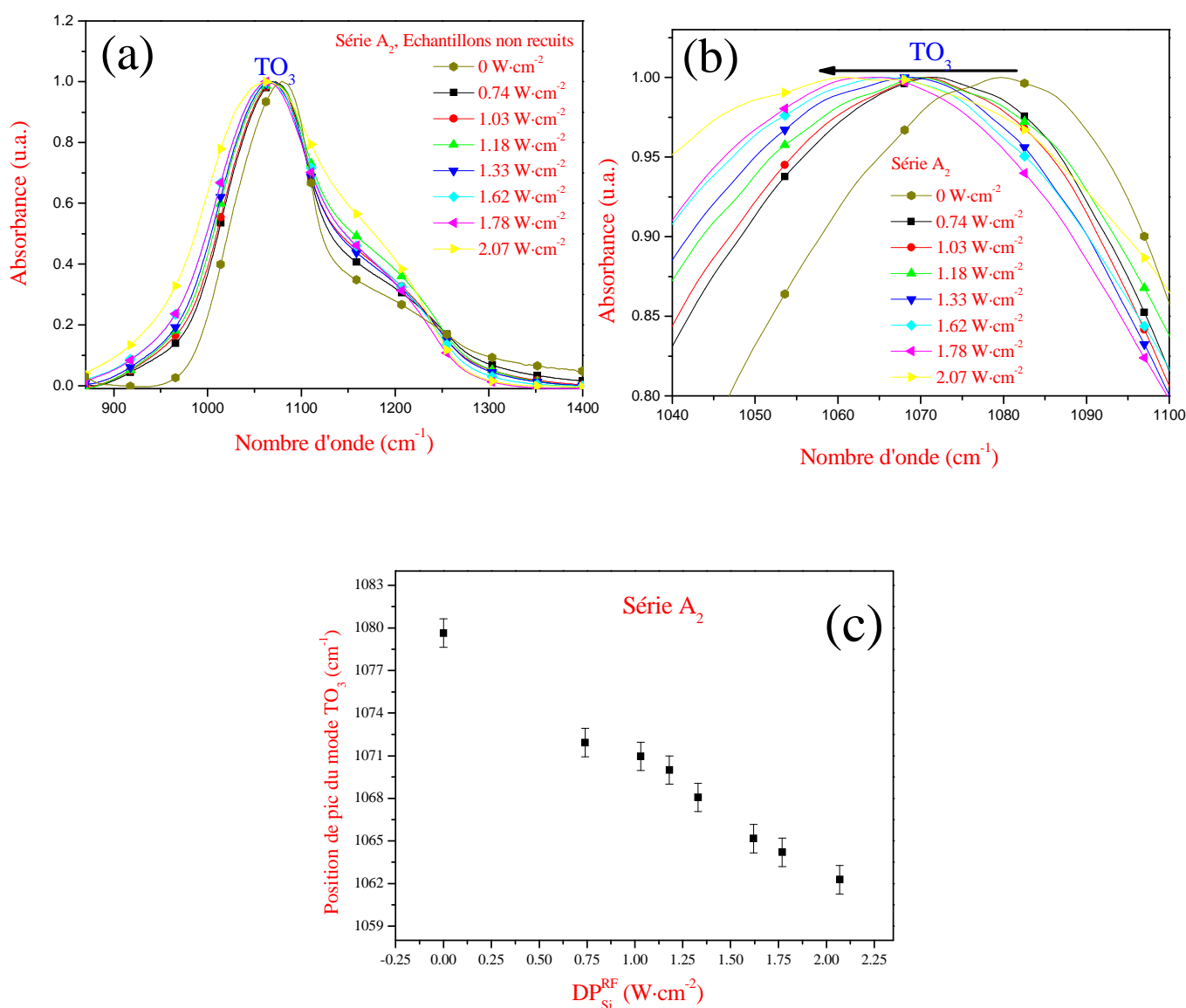
Afin de vérifier les hypothèses émises quant à l'incorporation du Si en excès, nous allons maintenant présenter les analyses d'absorption infrarouge réalisées en incidence normale.

## III.2.B Incidence normale

Les spectres sont collectés sous incidence normale (Angle d'incidence = 0) afin de mieux mettre en évidence le mode  $\text{TO}_3$  dont l'évolution permet d'estimer l'excès de Si. La méthode utilisée est celle décrite dans le chapitre II (paragraphe 2.3.1), telle que reportée auparavant dans la référence 13. En bref, la méthode s'appuie sur une corrélation linéaire entre la fréquence du mode  $\text{TO}_3$ , telle que mesurée sur une couche sous-stœchiométrique  $\text{SiO}_x$  ( $1 < x < 2$ ), et la stœchiométrie  $x$  de la phase d'oxyde de silicium [14,15]. La relation que nous avons utilisée ( $x = 0.02\nu - 19.3$ ) est celle rapportée par Hinds et al [15], avec  $\nu$  représentant le mode d'élongation asymétrique (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de Si-O-Si [16].

### III.2.B.1 Influence de $DP_{Si}^{RF}$ sur la position du mode de vibration $\text{TO}_3$

La figure III.7 (a) présente l'évolution des spectres FTIR en fonction de la densité de puissance appliquée sur la cible de silicium,  $DP_{Si}^{RF}$ , pour les échantillons non recuits de la série  $A_2$ . Les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité du mode  $\text{TO}_3$ , dans le but de mieux suivre l'évolution de la position du pic, laquelle reflète la variation du Si en excès incorporé dans la couche. Cette évolution est reproduite à grande échelle dans la figure III.7 (b) et elle montre clairement un décalage progressif de la position du mode  $\text{TO}_3$  vers les faibles nombres d'onde, de  $1080 \text{ cm}^{-1}$  (pour la  $\text{SiO}_2$  stœchiométrique) jusqu'à  $1062 \text{ cm}^{-1}$ , lorsque  $DP_{Si}^{RF}$  augmente (Figure III.7 (c)). A partir de ce décalage nous allons donc estimer l'excès de Si incorporé dans la couche, selon la méthode décrite par ailleurs (chapitre 2 et Ref. 13) et rappelée brièvement plus haut.



**Figure III.7 :** (a) : Evolution des spectres FTIR de la série A<sub>2</sub> en fonction de  $DP_{Si}^{RF}$ , les spectres sont collectés sous incidence normale, puis normalisés par rapport à l'intensité du mode TO<sub>3</sub>. (b) : Une tranche de (a) autour le mode TO<sub>3</sub>. (c) : représentation du décalage de la position de pic en fonction de  $DP_{Si}^{RF}$ .

La figure III.8 montre, l'évolution la quantité de Si en excès en fonction de la puissance radiofréquence appliquée sur la cible de Si, pour les séries A<sub>i</sub>. Nous rappelons à cet égard que les spectres FTIR ont été enregistrés sur les échantillons non recuits dans le but de réduire au minimum l'écart entre le 'vrai' montant de Si en excès et celui estimé par FTIR. Car, les vibrations TO<sub>3</sub> prises en compte dans l'estimation du Si en excès concernent les liaisons Si – O et non les liaisons Si – Si dont la formation est favorisées par le traitement thermique.

La figure III.8 révèle que l'excès de Si augmente de 5 at.% à 16 at.%, à 2 at.% près, lorsque la  $DP_{Si}^{RF}$  croît de  $0,74 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $2,07 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ces valeurs ont été estimées par la méthode décrite dans le chapitre 2 (Paragraphe 2.3.1) et qui est basée sur une relation linéaire entre la fréquence du mode  $\text{TO}_3$ ,  $\nu_{\text{TO}_3}$ , et le coefficient stoechiométrique  $x$  de la couche. Elle permet une estimation approximative du Si en excès dans le film, vu qu'elle ne prend pas en compte les atomes de Si liés à d'autres atomes de Si (liaisons Si – Si) dans un agglomérat, nanograin, ...de pur Si. Or, les échantillons déposés à des températures de substrat relativement élevées renferment nécessairement des agglomérats ou nanograins de Si formés en cours du dépôt. Leur proportion serait d'autant plus importante que la température du substrat est élevée. Ceci conduirait nécessairement à une sous-estimation de l'excès de Si tel que déterminé par FTIR, une sous-estimation qui s'accroîtrait avec  $T_s$ . En effet, la comparaison des valeurs de l'excès de Si déterminées par FTIR pour les différentes  $T_s$ , en fonction de  $DP_{Si}^{RF}$  (Fig. III.8), montre que le montant le plus élevé est celui obtenu pour  $T_s=400^\circ\text{C}$ . Il excède de 1,5 at.% environ ceux obtenus pour  $T_s=500^\circ\text{C}$  et  $T_s=600^\circ\text{C}$ , pour toutes les valeurs de  $DP_{Si}^{RF}$ . Cette observation est parfaitement compatible avec la formation d'un plus faible volume de nanograins Si à  $T_s$  la plus faible. Cet effet est moins net entre les tracés relatifs à  $T_s=500^\circ\text{C}$  et à  $T_s=600^\circ\text{C}$ , sauf pour les faibles valeurs de  $DP_{Si}^{RF}$ . Il est donc évident que les valeurs fournies par la technique de FTIR sont sous estimées par rapport aux 'vraies' valeurs d'excès de Si dont la détermination nécessite une méthode appropriée telle que la spectroscopie de photoélectrons X (X-Ray Photoelectron spectroscopy -XPS). Cette dernière a été utilisée pour certains échantillons et les valeurs obtenues sont comparées plus loin à leurs correspondantes estimées par FTIR. Cependant, indépendamment de la valeur exacte du Si en excès qui devrait être révélatrice de la  $DP_{Si}^{RF}$  correspondante, les tracés de la figure III.8 montrent tous un accroissement clair et systématique avec  $DP_{Si}^{RF}$ .

Les mesures effectuées sur les autres séries B, C et D, donnent les mêmes évolutions. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau, III.5.

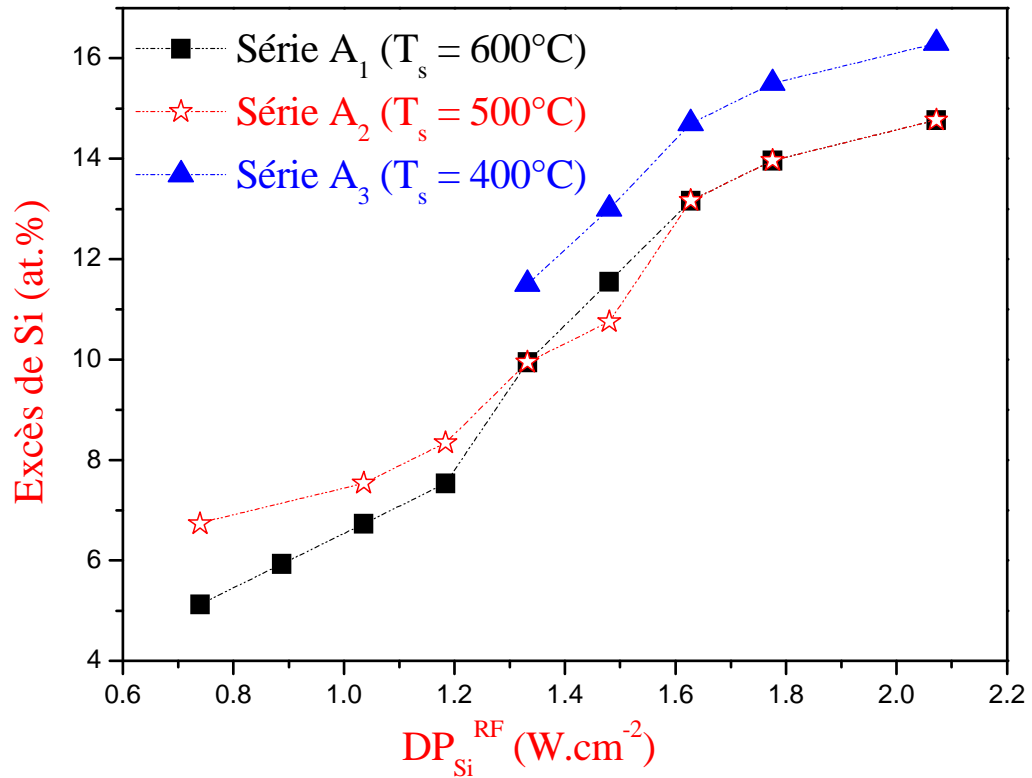


Figure III.8 : Evolution de l'excès de Si en fonction de  $DP_{Si}^{RF}$  pour les échantillons non recuits des séries A<sub>i</sub>. L'erreur de mesure est de 2 at.%.

$DP_{Si}^{RF}$ (W.cm <sup>-2</sup> )	<b>0,74</b>	<b>0,89</b>	<b>1,03</b>	<b>1,18</b>	<b>1,33</b>	<b>1,48</b>	<b>1,63</b>	<b>1,77</b>	<b>2,07</b>
<b>Série B (T<sub>s</sub> = 500°C)</b>									
Excès de Si (at.%)					3,55	6,79	13 11,6	10,38	
<b>Série C (T<sub>s</sub> = 500°C)</b>									
Excès de Si (at.%)					6,6	4,2	9	11,5	
<b>Série D (T<sub>s</sub> = 500°C)</b>									
P <sub>Plasma</sub> (mTorr)					<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	
Excès de Si (at.%)					9,1	10,9	9	17,7	

Tableau III.5 : Excès de Si pour les échantillons des différentes séries. L'erreur de mesure est de 2 at.%.

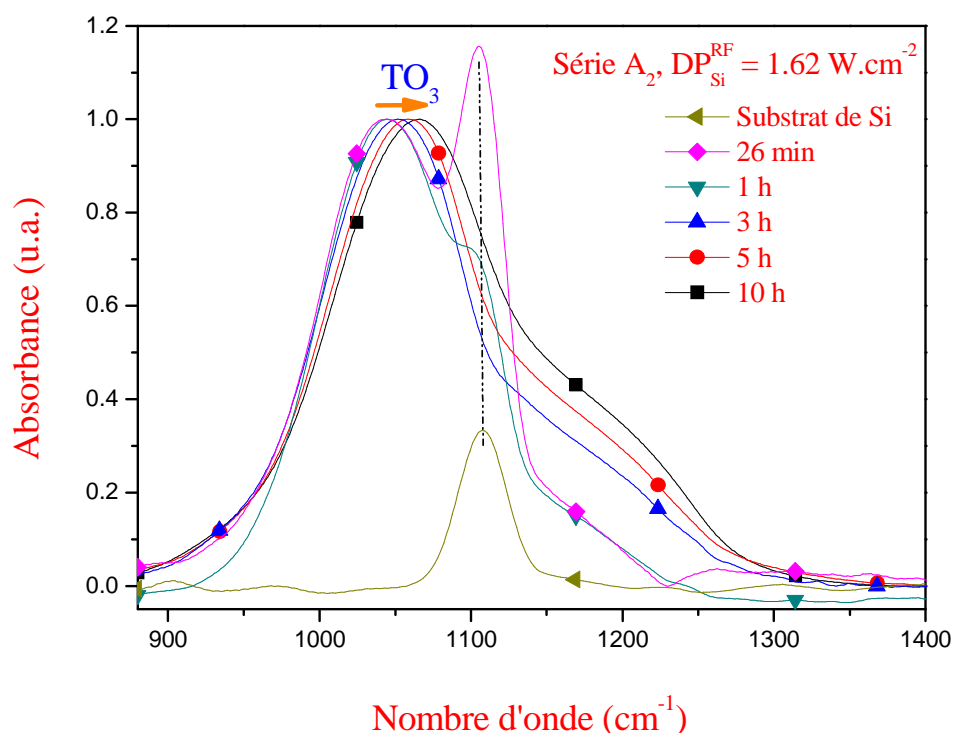
Les valeurs de l'excès de Si dans le tableau III.5 sont données principalement en fonction de  $DP_{Si}^{RF}$ . Cependant, d'autres paramètres de dépôt peuvent influencer la quantité de Si incorporée dans la couche :

1. La température du substrat : les valeurs de Si en excès pour les séries A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> suivent la même évolution et coïncident pour les  $DP_{Si}^{RF} \geq 1,33 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Par contre, si celles déduites pour la série A<sub>3</sub> suivent aussi la même évolution, elles présentent néanmoins des valeurs plus élevées. La température de dépôt agit donc sur l'incorporation du Si.
2. La densité de puissance,  $DP_{SiO_2}^{RF}$  : Lorsqu'elle est augmentée, l'excès de Si incorporé dans la couche diminue.
3. La pression du plasma : pour les pressions de plasma élevées (4 mTorr) l'excès de Si croît fortement jusqu'à 17 at.%.

### **III.2.B.2 Epaisseur et excès de Si**

La figure III.9 présente les spectres FTIR pour une série d'échantillons fabriqués dans les mêmes conditions de dépôt mais pour des durées différentes. Les couches obtenues sont donc de différentes épaisseurs. Les films sont ici non recuits.





**Figure III.9 :** Evolution des spectres FTIR en fonction de l'épaisseur pour la série A<sub>2</sub>. Les spectres sont collectés sous incidence normale, puis normalisés par rapport à l'intensité du mode TO<sub>3</sub> pour faciliter l'observation du déplacement.

Dans un premier temps on observe un décalage de la position du mode TO<sub>3</sub> de 1043 cm<sup>-1</sup> à 1066 cm<sup>-1</sup> lorsque le temps de dépôt augmente de 26 min à 10 h. Ce décalage démontre que la quantité de Si incorporé varie avec l'épaisseur du film déposé. Un tel comportement a aussi été observé par *Martinet et al.* [10] et *Devine* [11].

Les pics autour 1105 cm<sup>-1</sup> observés pour les deux faibles épaisseurs ont été attribués au substrat comme le montre le spectre enregistré sur un substrat de Si vierge. Cette contribution du substrat a été déjà remarquée par *Ono et al.* [17].

La figure III.10 présente l'évolution de l'excès de Si avec le temps de dépôt. Pour expliquer cette évolution avec l'épaisseur, nous attribuons les forts excès de Si dans les films déposés pendant des temps courts (26 min et 1 h) à la contrainte qui s'exerce entre le substrat de Si et la couche SES déposée, en raison du désaccord paramétrique important. L'on s'attend alors à ce que cette contrainte favorise l'incorporation de l'excès de Si pour la minimiser via la réduction du désaccord paramétrique. Ce processus est graduel et tend à diminuer avec l'accroissement de l'épaisseur des (temps de dépôt plus long). Cette suggestion pourrait expliquer la décroissance progressive de l'excès de Si avec l'épaisseur du film.

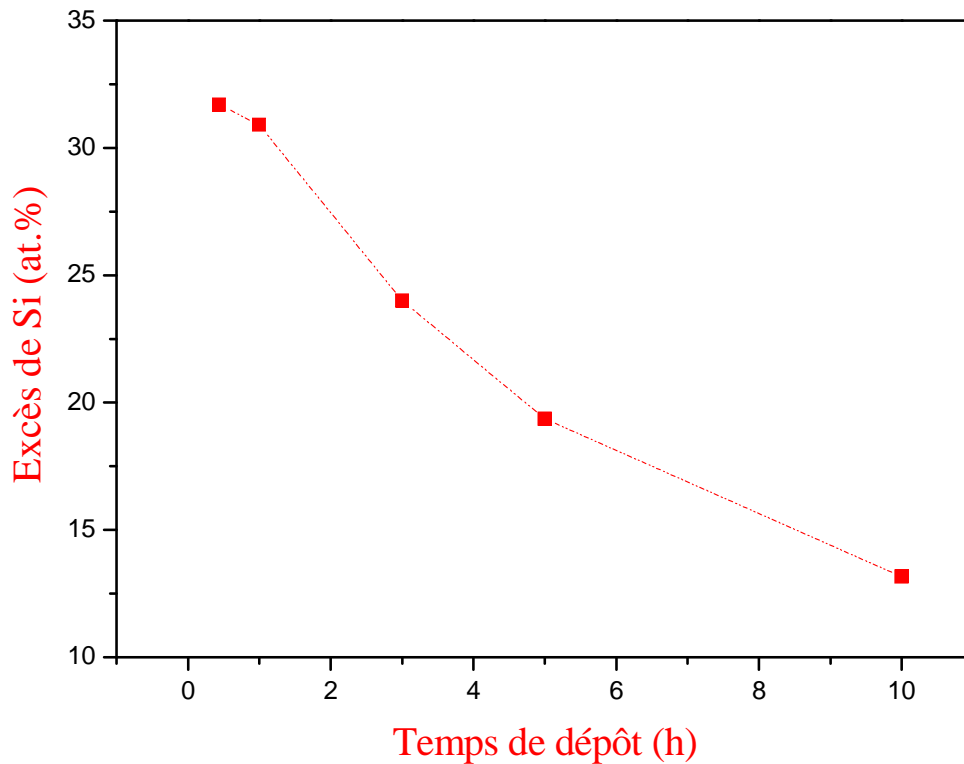


Figure III.10 : Excès de Si en fonction du temps de dépôt.

### III.3 Dispersion d'Énergie des photons X (EDX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Un paramètre important pour les propriétés optiques recherchées est la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$ . Dans de nombreux cas, cette concentration a été déterminée par de mesures de dispersion en énergie des photons X (EDX) dont un spectre typique a été présenté dans le chapitre 2 (Paragraphe 2.3.2, figure II.8). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.6. Les concentrations en Er pour les échantillons des séries  $A_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) sont de l'ordre de  $10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$  pour  $DP_{\text{Er}_2\text{O}_3}^{\text{RF}} = 0,74 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , mais elles accusent une décroissance prévisible jusqu'aux alentours de  $10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$  lorsque  $DP_{\text{Er}_2\text{O}_3}^{\text{RF}}$  est réduite progressivement pour les séries B et C. De telles teneurs en ions Er ont été confirmées par des mesures SIMS rapportées plus bas, sachant que la technique EDX est jugée généralement limitée pour les concentrations inférieures à  $10^{21} \text{ at/cm}^3$ . D'autre part, nous rappelons que les échantillons des

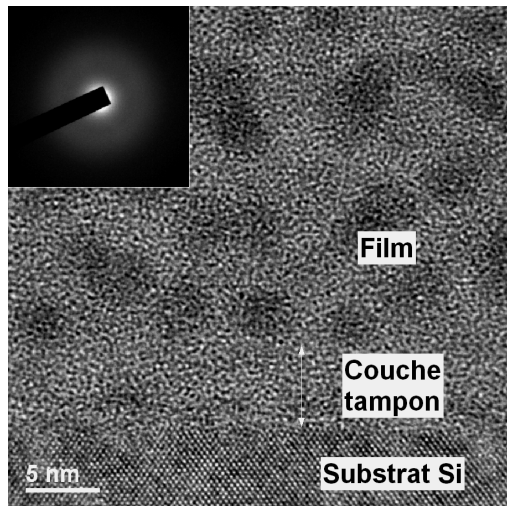
séries B, C et D sont fabriqués avec une  $DP_{SiO_2}^{RF} = 8,9 \text{ W.cm}^{-2}$ , qui est supérieure à celle appliquée pour les séries A<sub>i</sub>. Ainsi, comme pour l'excès de Si, l'augmentation de la quantité d'espèces provenant de la cible SiO<sub>2</sub> pulvérisée conduit à une diminution des concentrations en ions Er. Cette diminution peut être due à l'augmentation des collisions entre les ions Er et ces espèces dans le plasma. On note également qu'un changement de la pression du plasma (2 mTorr- Série D) résulte en une diminution de l'incorporation d'ions Er<sup>3+</sup>, vraisemblablement en raison d'une réduction du taux de pulvérisation de la cible Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	<b><math>DP_{Si}^{RF} \text{ (W}\cdot\text{cm}^{-2}\text{), } P_{\text{Plasma}} = 3 \text{ mTorr}</math></b>	<b>1,33</b>	<b>1,48</b>	<b>1,63</b>	<b>1,77</b>
Concentration d'Er ( $\times 10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$ )	<b>Série A<sub>1</sub> (T<sub>s</sub> = 600°C)</b>	1	1,54	0,9	1,47
	<b>Série A<sub>2</sub> (T<sub>s</sub> = 500°C)</b>	1,18		0,8	0,8
	<b>Série A<sub>3</sub> (T<sub>s</sub> = 400°C)</b>			1	
	<b>Série B (T<sub>s</sub> = 500°C)</b>			0,44	
	<b>Série C (T<sub>s</sub> = 500°C)</b>	0,16			
	<b><math>P_{\text{Plasma}} \text{ (mTorr)}</math></b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Concentration d'Er ( $\times 10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$ )	<b>Série D (T<sub>s</sub> = 500°C)</b>		0.1		

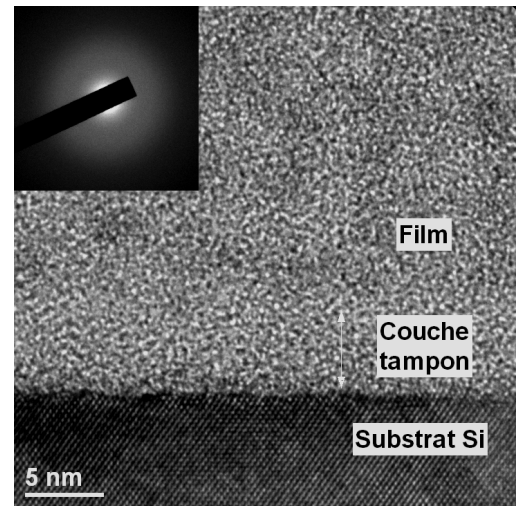
**Tableau III.6 :** Concentrations en Er<sup>3+</sup> obtenues par EDX.

### **III.4 Microscopie Electronique en Transmission de Haute Résolution (METHR)**

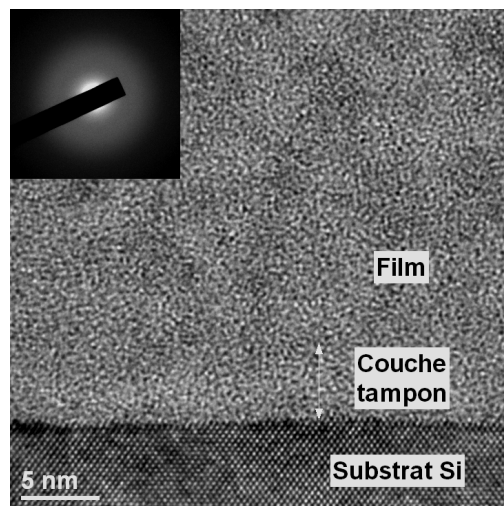
La figure III.11 présente les images de microscopie électronique en haute résolution des trois échantillons recuits à 600°C des séries A<sub>i</sub> (i = 1,2,3). Chaque micrographie comprend une partie du substrat et une partie de la couche analysée. Entre le substrat et le film déposé, une couche d'environ 5 nm d'épaisseur est systématiquement observée. Cette couche, appelée « couche tampon », est attribuée à l'oxydation naturelle du substrat de Si avant le dépôt. La couche déposée présente, par ailleurs, des zones sombres de 3 à 7 nm, assez contrastées par rapport au fond plus clair. Ces zones apparaissent denses pour un excès de Si de 9,9 at.%, puis cette densité diminue lorsque l'excès de Si augmente, suggérant une origine non liée à une probable agglomération du Si en excès. Les trois échantillons sont élaborés à différentes T<sub>s</sub> et sont tous fortement dopés en ions Er<sup>3+</sup> (~10<sup>21</sup> at.cm<sup>-3</sup>). La présence de ces zones plus sombres sur l'image de l'échantillon de la série A<sub>1</sub> (T<sub>s</sub> = 600°C) peut donc être liée à la formation d'amas d'ions Er dont la mobilité est bien entendu favorisée par la température du substrat. Ceci expliquerait l'observation d'une densité plus forte pour T<sub>s</sub> = 600°C, en comparaison avec les images obtenues pour T<sub>s</sub> = 500°C et 400°C.



Série A<sub>1</sub> (C200), [Si]<sub>Excès</sub> = 9,9 at. %



Série A<sub>2</sub> (C204), [Si]<sub>Excès</sub> = 13 at. %



Série A<sub>3</sub> (C214), [Si]<sub>Excès</sub> = 14,7 at. %

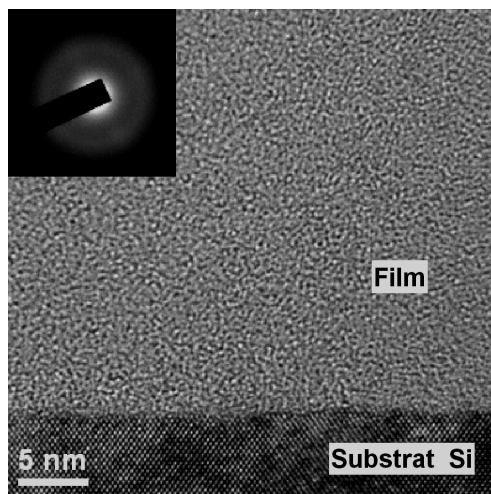
**Figure III.11 :** Images de microscopie en haute résolution pour trois échantillons recuits à 600°C des séries indiquées. Les images de diffraction sont présentées en encart.

La micrographie d'un échantillon de la série C, recuit à 900°C, est présentée dans la figure III.12. Les échantillons de la série C sont déposés avec une  $DP_{Er_2O_3}^{RF}$  inférieure et une  $DP_{SiO_2}^{RF}$  supérieure à celles utilisées pour les échantillons des séries A<sub>i</sub>. Ils contiennent donc des concentrations en Er plus faible ( $\sim 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>) mais aussi une quantité de silice plus importante, qui peut être la raison pour laquelle nous ne distinguons pas clairement la couche tampon. Contrairement aux cas des échantillons des séries A<sub>i</sub>, aucune zone plus contrastée n'est observée ce qui révèle une distribution homogène des éléments dans la couche et confirme ainsi l'hypothèse de la présence d'amas riche en ions Er pour la série A<sub>1</sub>. Ces observations sont parfaitement cohérentes avec celles reportées auparavant par *Pellegrino* et

al [18]. A partir d'images MET en filtrage d'énergie (EFTEM : energy filtered transmission electron microscopy) et de spectres de détecteur annulaire à grand angle en champ noir (HAADF : high angle annular dark field), ces auteurs ont montré que les ions Er forment des agglomérats de 5-10 nm lorsque la concentration d'ions Er dépasse  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [18]

Par ailleurs, dans les images de microscopie reportées plus haut pour les excès de Si (Figure III.11), aucune nanocristallisation n'a pu être détectée. Ceci est confirmé par l'absence d'anneau de diffraction sur les images de diffraction (montrées dans les encarts). Par conséquent, le Si dans ces couches est amorphe.

Par contre, l'image de diffraction obtenue sur les échantillons de la série C contenant un excès de Si de 8.5 at.% et recuit à  $900^\circ\text{C}$  (Voir encart de la Figure III.12) présente un anneau de diffraction correspondant aux plans {111} du Si qui est donc une signature de la présence de grains de Si cristallisés de taille nanométrique. Ces nanocristaux ont été observés en imagerie haute résolution où on identifie les plans réticulaires (111) du Si.



Série C (C311  $\approx$  C400),  $[\text{Si}]_{\text{Excès}} = 8.5 \text{ at.}\%$

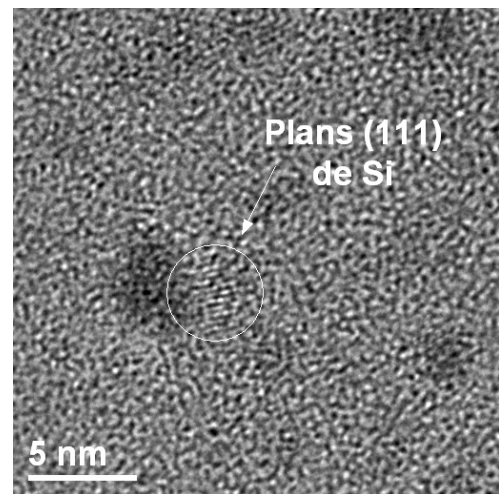


Image à haute résolution

**Figure III.12 :** A droite : Images de microscopie en transmission pour un échantillon de la série C recuit à  $900^\circ\text{C}$ , en encart l'image de diffraction. A droite : Image à haute résolution de même échantillon.

### III.5 SIMS (Concentration d'Er) et XPS (excès de Si)

Rappelons d'abord que les mesures SIMS et XPS ont été faites à l'université de Barcelone.

La figure III.13 montre un profil SIMS typique pour un échantillon de la série C (C311). La concentration d'ions Er est obtenue après comparaison du profil SIMS de l'échantillon et de celui d'un échantillon de référence pour lequel la concentration en ions Er est connue.

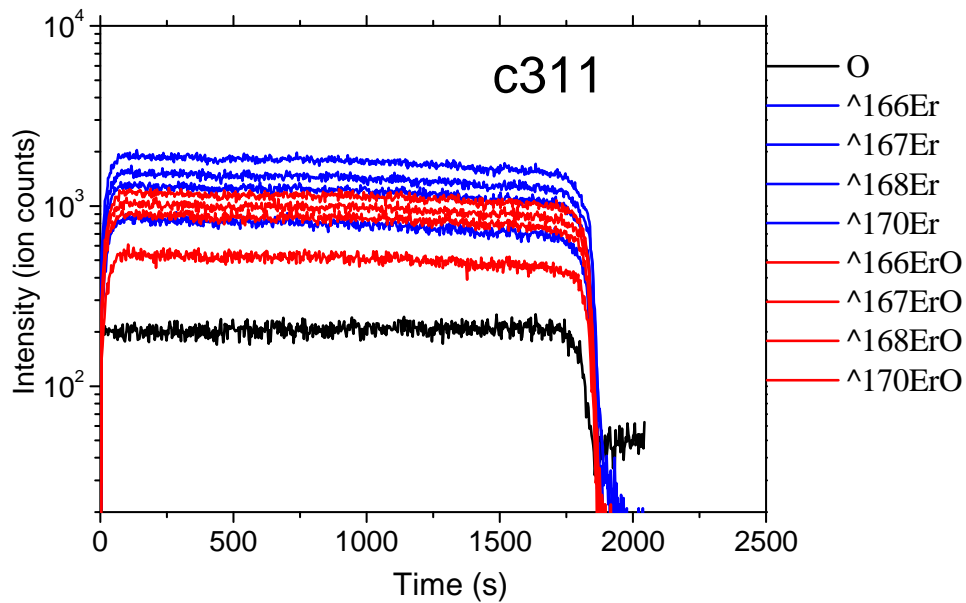


Figure III.13 : Profil SIMS typique d'un échantillon de la série C.

La figure III.14 montre un profil XPS typique pour le même échantillon de la série C (C311).

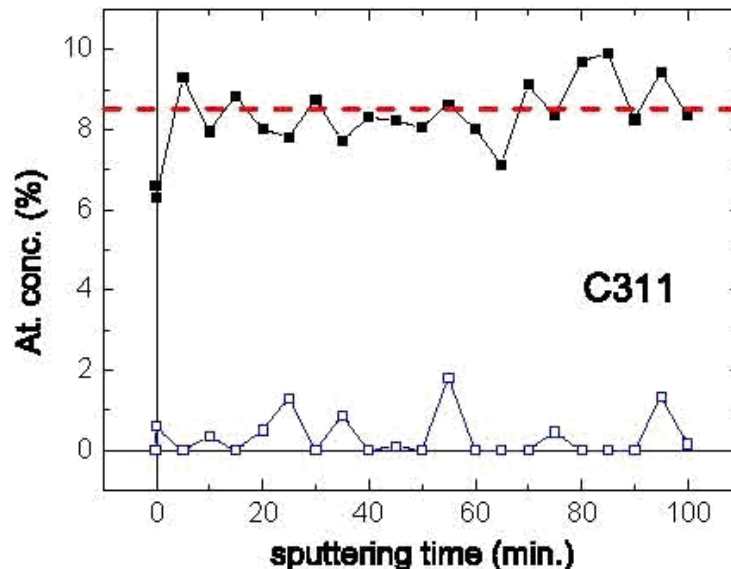


Figure III.14 : Profil XPS typique d'un échantillon de la série C. Carré noir : Si et Carré clair : Er.

Les mesures SIMS et XPS ont été effectuées sur un grand nombre d'échantillons pour connaître de façon précise les concentrations en ions Er et en excès Si. Ces mesures ont cependant concerné les films minces présentant les caractéristiques optiques les plus intéressantes. Ces valeurs sont reportées dans le tableau III.7 et comparées, à titre indicatif, aux valeurs correspondantes obtenues par EDX (teneur en Er) et FTIR (excès de Si) de films de la série A<sub>2</sub>.

Pour ce qui concerne la concentration d'ions Er, on remarque que les valeurs déduites des mesures EDX sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par SIMS. Cette cohérence entre les valeurs nous permet de nous baser sur les résultats d'EDX, une technique disponible au laboratoire. Cependant, pour les échantillons montrant les meilleures propriétés optiques nous avons tenu à confirmer les concentrations d'ions Er par des mesures SIMS.

<b>Echantillon</b>	[Er] par SIMS ( $\times 10^{21}$ at.cm <sup>-3</sup> $\pm$ 0,1 %)	[Er] par EDX ( $\times 10^{21}$ at.cm <sup>-3</sup> )	[Si] par XPS ( $\pm 2$ at.%)	[Si] par FTIR ( $\pm 2$ at.%)
<b>Série A<sub>1</sub></b>				
<b>C200</b>	1,2	1	17	
<b>C201</b>	1,7	0,9	16,5	
<b>C198</b>	1,69	1,47		
<b>Série A<sub>2</sub></b>				
<b>C202</b>	1,7	1,18	15	9,9
<b>C204</b>	1,15	0,8	17,9	13
<b>C203</b>	1,1	0,8	16,8	13,9
<b>Série B</b>				
<b>C347</b>	0,7	0,44	8,5	
<b>Série C</b>				
<b>C311</b>	0,35		8,5	
<b>Série D</b>				
<b>C359</b>	0,22	0,1	7,1	



**Tableau III.7 :** Concentration en ions  $Er^{3+}$  et quantité de Si en excès déduites respectivement des mesures SIMS et XPS. Les valeurs de l'excès de Si obtenues par FTIR et de la concentration d'Er obtenues par EDX sont présentées pour la comparaison.

Quant à l'excès de Si, sa détermination par des mesures XPS a été faite via l'expression suivante qui tient compte de la quantité d'oxygène dans la couche:

$$[Si]_{Excès} = \frac{([Si] - [O]/2)}{([Si] + [O])} \quad \text{III.2}$$

La comparaison de l'excès de Si déduit par FTIR avec celui obtenu par XPS (Tableau III.7), révèle que, les valeurs XPS sont supérieures de 3 at.% à 5 at.%, par rapport aux valeurs FTIR pour les échantillons de la A<sub>2</sub>. Ceci confirme le fait que l'approche FTIR conduit à une sous-estimation de l'excès de Si, comme souligné et commenté plus haut. Contrairement au FTIR, la technique XPS prend en compte les liaisons Si – Si contenues dans les nanoclusters de Si formés lors de la croissance du film.

Dans le prochain chapitre, on utilisera les valeurs des excès de Si obtenues par les mesures FTIR puisque cette technique a pu être utilisée pour tous nos films minces ce qui n'est pas le cas des mesures XPS.

## Référence

- [1] J. E. Olsen and F. Shimura, *J. Appl. Phys.* **66**, 1353, (1989).
- [2] A. Roy Chowdhuri, Dong-Un Jin, C.G. Takoudis, *Thin Solid Films* **457**, 402, (2004).
- [3] S. Y. Lin, *J. Appl. Phys.* **82**, 5976 (1997).
- [4] H. Z. Song, X. M. Bao, N. S. Li, and X. L. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 356 (1997).
- [5] T. Kirk, *Phys Rev. B* **38**, 1255 (1988).
- [6] H. Rinnert, M. Vergnat, and A. Burneau, *J. Appl. Phys.* **89**, 237 (2001)
- [7] G. Wora Adeola, H. Rinnert, P. Miska, and M. Vergnat, *J. Appl. Phys.* **102**, 053515 (2007).
- [8] R. J. Jaccodine and W. A. Schlegel, *J. Appl. Phys.* **37**, (1966), 2429.
- [9] James R. Chelikowsky, H. E. King, Jr., N. Troullier, José Lus Martins, and J. Glinnemann, *Phys. Rev. Lett.* **65**, n 26, 3309, (1990).
- [10] C. Martinet, and R. A. B. Devine, *J. Appl. Phys.* **77**, (9), 4343, (1995).
- [11] R. A. B. Devine, *Appl. Phys. Lett.* **68**, (22), 3108, (1996).
- [12] S. Miyazaki, H. Nishimura, M. Fukuda, L. Ley, and J. Ristein, *Appl. Surf. Sci.* **113/114**, 585-589, (1997).
- [13] J.E. Olsen and F. Shimura, *J. Appl. Phys.* **66**, 1353 (1989).
- [14] G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A4*, 689, (1986); N. Tomozeiu, *Appl. Surf. Sci.* **25**, 376 (2006).
- [15] B.J. Hinds, F. Wang, D.M. Wolfe, C.L. Hinkle, and G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids*, **227-230**, 507 (1998).
- [16] D.V. Tsu, G. Lukovsky, and B.N. Davidson, *Phys. Rev. B* **40**, 1795 (1989).
- [17] H. Ono, T. Ikarashi, Y. Miura, E. Hasegawa, K. Ando, and T. Kitano, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 203, (1999).
- [18] P. Pellegrino, B. Garrido, J. Arbiol, C. Garcia, Y. Lebour, and J.R. Morante, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 121915 (2006).

# Chapitre IV

## Résultats expérimentaux :

### Caractérisations optiques

#### Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés optiques des séries d'échantillons décrits dans le chapitre précédent. Nous allons commencer par présenter dans la première partie une analyse et une étude comparative des résultats obtenus par ellipsométrie spectroscopique et par M-lines. Cette étude vise à déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur des films fabriqués. Dans l'importante partie qui suit, nous présenterons une description et une analyse des propriétés de photoluminescence des ions  $\text{Er}^{3+}$ , telles que stimulées par leur excitation indirecte via les Ngs-Si.

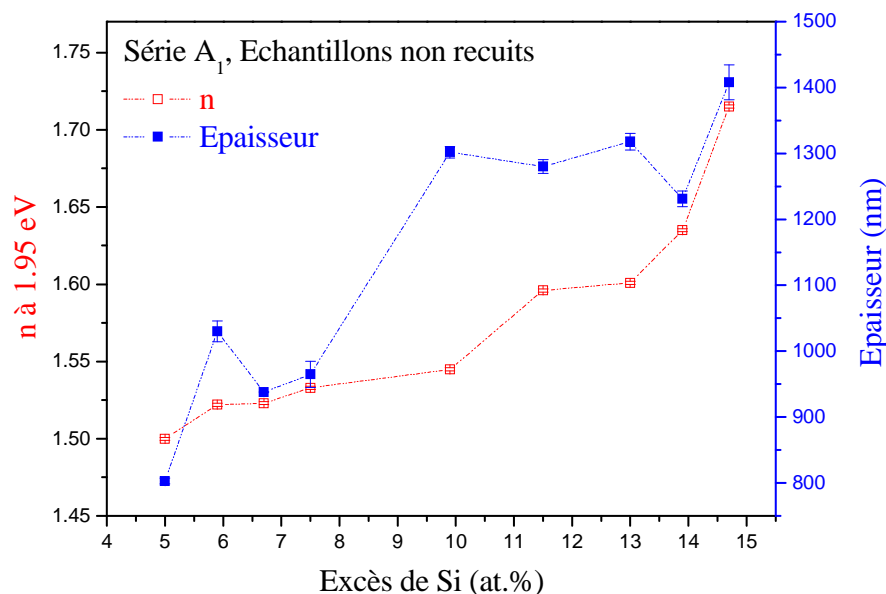
#### IV.1 Ellipsométrie spectroscopique

Comme décrite au chapitre 2 et dans des études antérieures [1-3], cette technique qui permet de déduire des paramètres pertinents a été utilisée pour déterminer le spectre de l'indice de réfraction et l'épaisseur de film. La comparaison des valeurs de l'indice et/ou l'étude de son évolution ont été faites pour celles qui correspondent à l'énergie de 1.95 eV du spectre d'indice.

Une variation type de l'indice de réfraction,  $n$  correspondant à l'énergie de 1,95 eV, en fonction de l'excès de Si est montrée sur la figure IV.1 pour des échantillons de la série A<sub>1</sub> ( $T_s = 600^\circ\text{C}$   $DP_{\text{SiO}_2}^{RF} = 7,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $DP_{\text{Er}_2\text{O}_3}^{RF} = 0,74 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $P_{\text{plasma}} = 3 \text{ mTorr}$ ). Les mesures ont été effectuées sur les échantillons non recuits sur lesquels les mesures FTIR ont été réalisées dans le but d'estimer l'excès de silicium. L'objectif est d'examiner l'évolution de l'indice avec l'excès de silicium dans le même échantillon dénué d'effets liés au traitement thermique.

Cette figure montre une augmentation progressive de  $n$  de 1,500 à 1,715 lorsque l'excès de Si croît de 5,0 at. % à 14,7 at.%. Une évolution similaire est observée pour les autres séries.

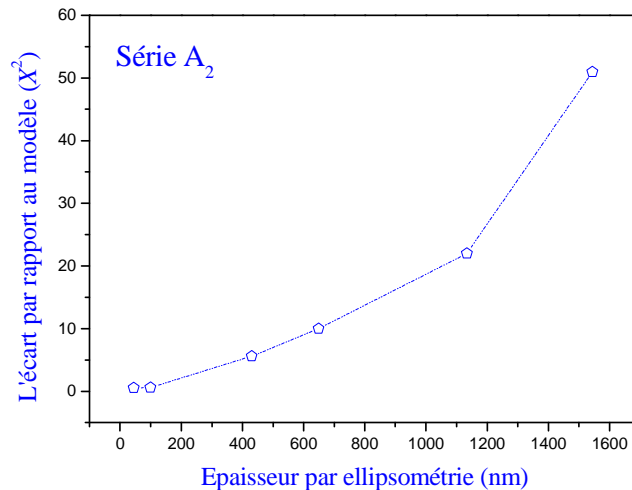
L'évolution de l'épaisseur en fonction de l'excès de Si est également montrée sur la même figure, pour la même série des échantillons non recuits. Ces échantillons ont été fabriqués avec le même temps de dépôt (10 heures). La tendance générale reflète un accroissement prévisible de l'épaisseur lorsque la pulvérisation de la cible Si (i.e.  $DP_{Si}^{RF}$ ) est augmentée. Mais des inflexions et des plateaux sont constatés et ont été attribués à des variations du taux de pulvérisation, notamment celui de la cible de  $SiO_2$ . Le taux de pulvérisation serait dépendant du degré d'usure de cette cible, tel qu'induit par les pulvérisations successives. Il s'agit d'une constatation expérimentale qui mériterait un examen particulier pour une meilleure maîtrise de l'épaisseur du film. Dans une certaine limite, nous avons essayé d'en tenir compte.



**Figure IV.1:** Evolutions de l'indice de réfraction et de l'épaisseur obtenus par ellipsométrie, en fonction de l'excès de Si des échantillons non recuits de la série A<sub>1</sub>. Ces valeurs ont été déterminées à une énergie de 1,95 eV de la lumière incidente.

La figure IV.2 présente l'évolution du coefficient  $\chi^2$  représentant l'écart entre le spectre expérimental et la simulation théorique du spectre d'ellipsométrie (voir Chapitre 2), visant à déterminer les épaisseurs des différents films de la série A<sub>2</sub>. Elle révèle que  $\chi^2$  augmente rapidement lorsque l'épaisseur dépasse 1200 nm signifiant que, pour des épaisseurs élevées

(>1000 nm), l'erreur sur l'estimation de l'épaisseur mesurée devient importante. Il est apparu donc essentiel de recourir à une autre méthode plus fiable pour la mesure les épaisseurs de quelques centaines de nm. La technique de spectroscopie M-lines disponible au laboratoire a été largement utilisée pour les mesures indiquées.

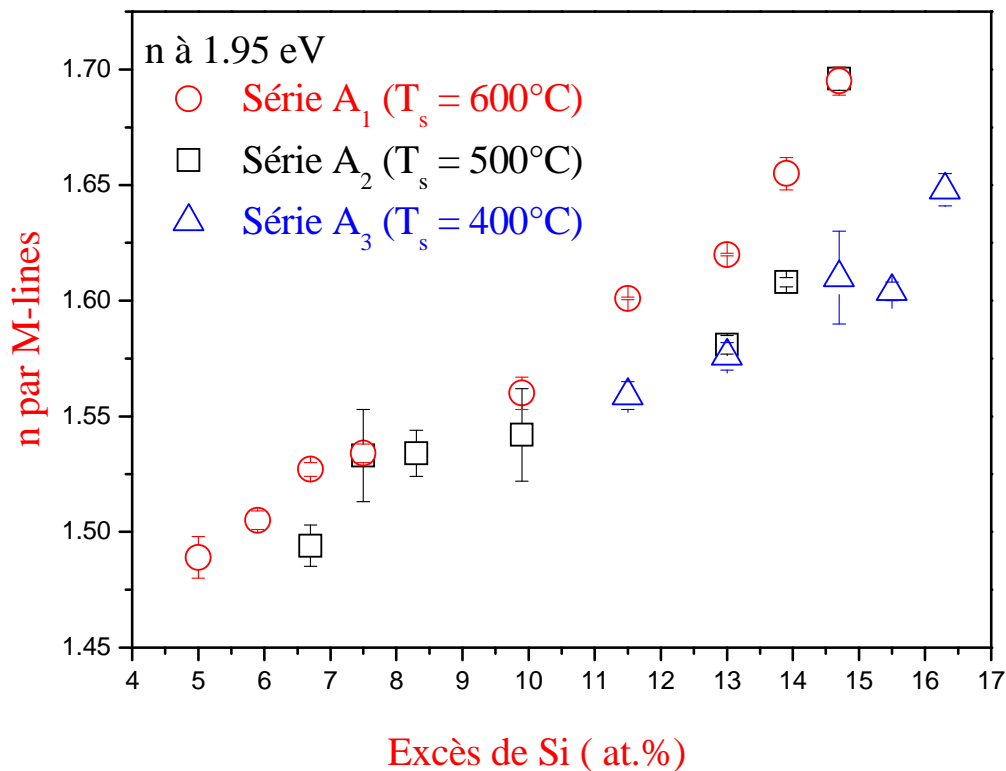


**Figure IV.2 :** Comportement de l'écart entre le spectre expérimental et la simulation théorique du spectre d'ellipsométrie,  $\chi^2$ , en fonction de l'épaisseur de la couche pour les échantillons d'une même série.

## IV.2 M-lines

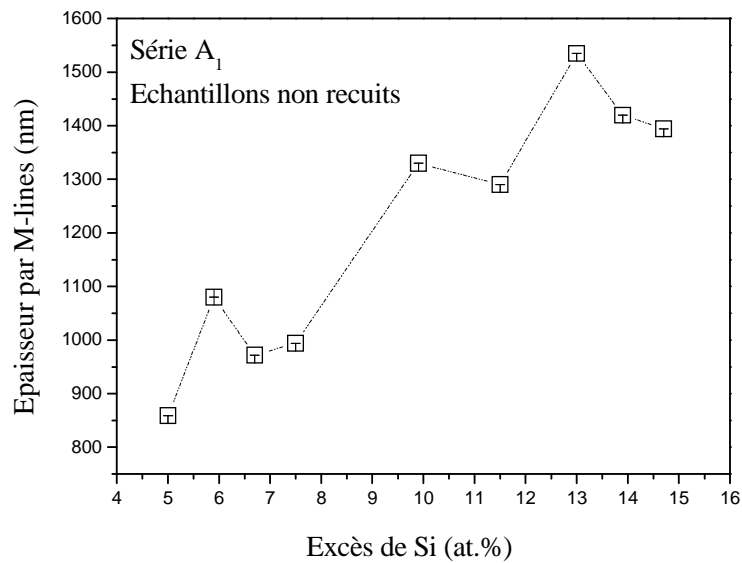
Cette technique, initiée dans les années 70 [4], a été décrite au chapitre 2. A l'instar de l'étude du comportement de l'indice  $n$  présentée plus haut à partir des spectres d'ellipsométrie spectroscopique, nous avons examiné également les variations de cet indice en fonction de l'excès de Si par des mesures M-lines effectuées sur les couches relativement épaisses ( $\geq 1 \mu\text{m}$ ) des séries  $A_i$  ( $i = 1,2,3$ ). La technique de M-lines complète parfaitement celle d'ellipsométrie spectroscopique, puisque sa fiabilité est d'autant plus importante que le film est épais. Notons aussi qu'elle permet de déterminer cette épaisseur.

La figure IV.3 présente l'évolution de  $n$  en fonction de l'excès de Si, pour les échantillons des séries indiquées. Pour un excès de Si allant de 5 at.% à 16,5 at.%,  $n$  est compris entre 1,489 et 1,695.



**Figure IV.3 :** Evolution de l'indice de réfraction déduit des mesures M-lines à 1,95eV, en fonction de l'excès de Si. Les films (séries A<sub>i</sub> (i =1,2,3)) sont non recuits.

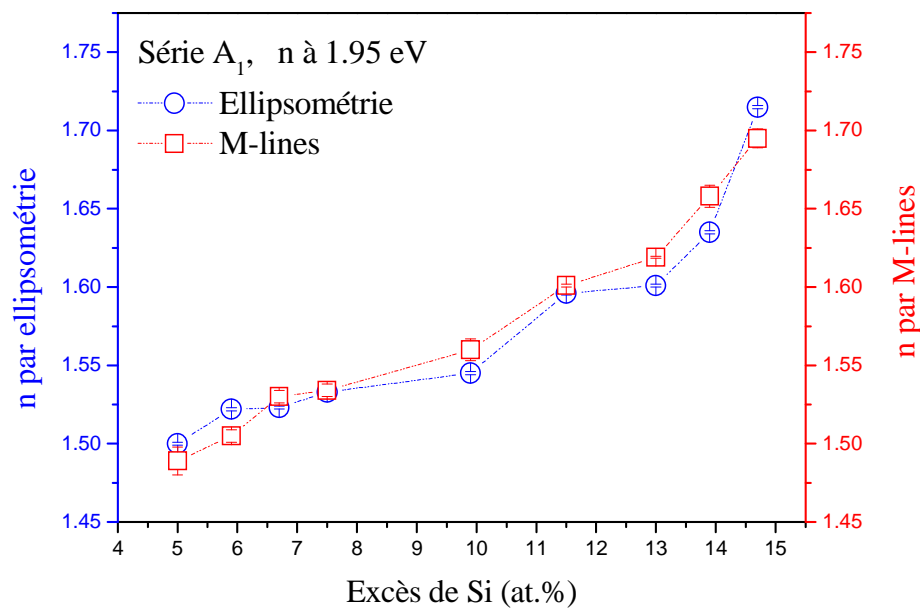
La variation de l'épaisseur des échantillons de la série A<sub>1</sub> (T<sub>s</sub>=600°C) en fonction de l'excès de Si est présentée dans la figure IV.4. L'évolution est similaire à celle de la figure IV.1 et peut donc avoir une même origine. Les inflexions et les plateaux constatés peuvent également être attribués aux variations du taux de pulvérisation liées au degré d'usure de la cible SiO<sub>2</sub>. A noter que la précision sur les résultats obtenus (épaisseur et n) est d'autant plus grande que de la couche est épaisse.



**Figure IV.4 :** Evolution de l'épaisseur obtenue par M-lignes en fonction de l'excès de Si, pour les échantillons non recuits de la série A<sub>1</sub>.

#### IV.2.a Comparaison entre M-lignes et ellipsométrie

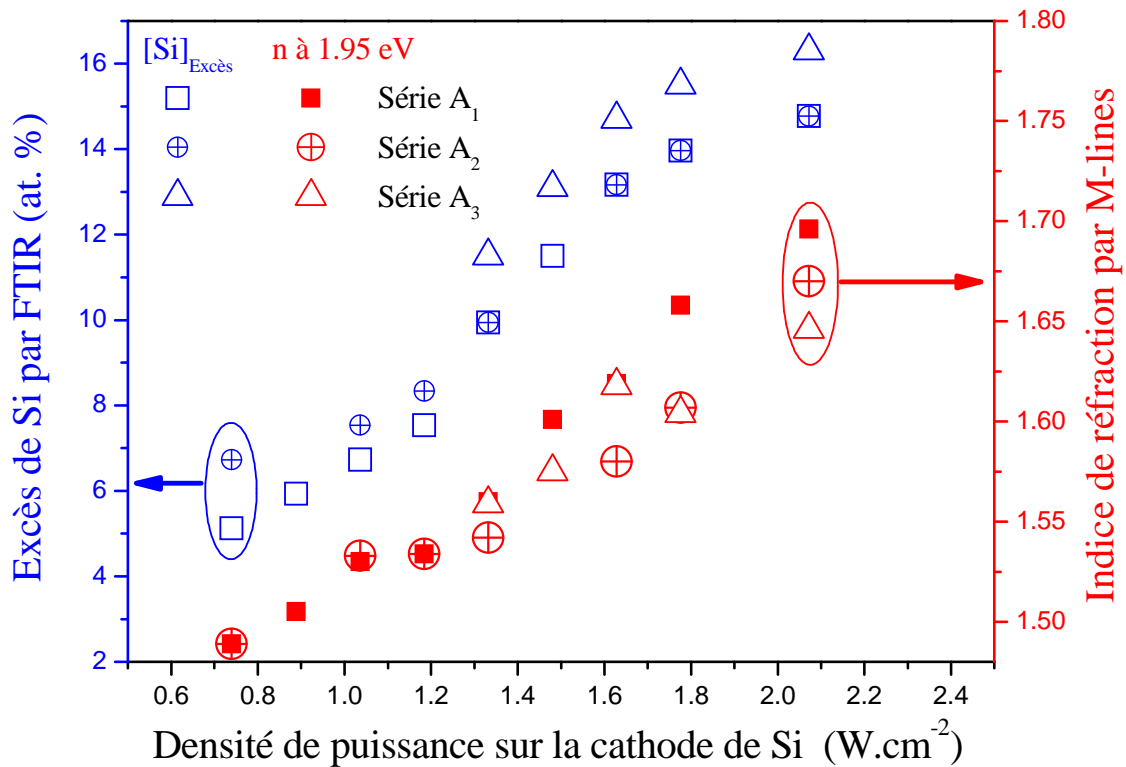
La comparaison des résultats obtenus par les deux techniques de M-lignes et d'ellipsométrie spectroscopique montre que les valeurs de  $n$  sont très proches, pour toutes les valeurs de l'excès de Si (Figure IV.5). Cette observation conforte la fiabilité de nos mesures tant par ellipsométrie que par m-lignes.



**Figure IV.5 :** Comparaison entre les indices de réfraction obtenus par ellipsométrie et M-lignes pour les échantillons non recuits de la série A<sub>1</sub>, en fonction de l'excès de Si.

## IV.2.b M-lines et FTIR

La figure IV.6 présente les évolutions de l'excès de Si et de l'indice  $n$  pour les séries  $A_i$  ( $i = 1,2,3$ ) en fonction de la densité de puissance appliquée à la cible Si,  $DP_{Si}^{RF}$ , telles qu'obtenues par la spectroscopie infrarouge (FTIR) et par M-lines, respectivement. On observe que l'excès de Si et l'indice de réfraction  $n$  montrent tous les deux une augmentation progressive similaire avec  $DP_{Si}^{RF}$ . Ces évolutions sont cohérentes avec les résultats qui sont observés par *Daldosso et al.* [5] et avec les évolutions de  $n$  et de l'excès de Si pour une autre catégorie de nos films déposés par pulvérisation magnétron réactive [6].



**Figure IV.6 :** Evolution de l'excès de Si obtenu par FTIR et  $n$  obtenu par M-lines, pour les séries  $A_i$  ( $i = 1,2,3$ ), en fonction de  $DP_{Si}^{RF}$ .



### IV.3 Photoluminescence

Après avoir étudié quelques caractéristiques pertinentes de nos échantillons, telles que leurs compositions (excès de Si, concentration d'Er) leurs indices  $n$  et leur épaisseurs, nous allons aborder l'étude de leurs propriétés d'émission. Cette étude concerne la photoluminescence (PL) de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans l'infrarouge (autour  $1,54 \mu\text{m}$ ) et celle du nanoclusters de Si dans le domaine du visible. A partir des spectres PL obtenus tous à température ambiante, nous allons examiner tout particulièrement les évolutions de l'intensité de PL de l'Er à  $1,54 \mu\text{m}$ ,  $I_{PL}^{Er}$ , et de la durée de vie de cette émission,  $\tau_{PL}^{Er}$ , pour les différentes séries d'échantillons. Ces variations seront analysées en fonction des paramètres suivants : l'excès de Si, la température de recuit, la température du substrat, le flux des photons d'excitation et la concentration d'ions  $\text{Er}^{3+}$ .

Commençons par mettre en évidence d'abord le phénomène de transfert d'énergie à partir des nanograins Si vers les ions Er.

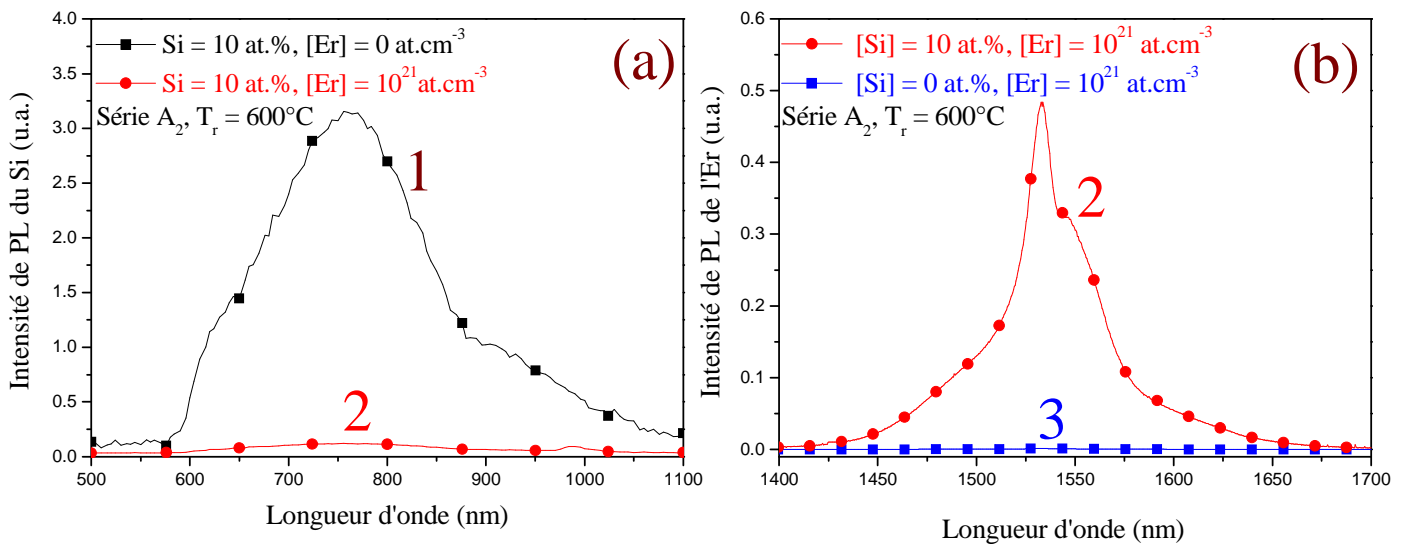
#### IV.3.a Mise en évidence du transfert d'énergie Ngs-Si-Er

Le spectre de photoluminescence de nos échantillons mesuré à température ambiante met généralement en évidence deux émissions : l'émission des Ngs-Si dans le visible et celle des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans l'infrarouge (à  $\sim 1,5 \mu\text{m}$ ). La longueur d'onde d'excitation utilisée est généralement la raie non résonante,  $\lambda = 476 \text{ nm}$  pour les ions Er, visant à n'exciter ces terres rares que via les Ngs-Si. Ces derniers sont donc excités à cette longueur d'onde et peuvent ainsi émettre dans le visible autour de  $750\text{-}800\text{nm}$  et/ou transférer leur énergie aux ions Er voisins. Ces derniers émettent alors à la longueur d'onde de  $1,5 \mu\text{m}$  environ, laquelle correspond à la transition entre le 1<sup>er</sup> état excité ( ${}^4I_{13/2}$ ) et l'état fondamental ( ${}^4I_{15/2}$ ). Pour mettre en évidence cette interaction Ngs-Si-Er et le transfert efficace d'énergie, trois couches minces de la Série A<sub>2</sub> (Ts=  $500^\circ\text{C}$ ) ont été déposées puis recuites à  $600^\circ\text{C}$ :

- 1- Echantillon 1 contenant en excès de Si mais exempt d'Er :  $[\text{Si}]_{\text{Excès}} = 10 \text{ at.}\%$  et  $[\text{Er}] = 0 \text{ at.cm}^{-3}$
- 2- Echantillon 2 contenant un excès de Si et dopé avec des ions Er :  $[\text{Si}]_{\text{Excès}} = 10 \text{ at.}\%$  et  $[\text{Er}] = 10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$
- 3- Echantillon 3 exempt de Si en excès mais dopé avec des ions Er:  $[\text{Si}]_{\text{Excès}} = 0 \text{ at.}\%$  et  $[\text{Er}] = 10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$

La figure IV.7 (a) présente les spectres d'émission des Ngs-Si dans le visible pour les échantillons 1 et 2. On observe une forte intensité de photoluminescence de Si ( $I_{PL}^{Si}$ ) autour de 750 nm pour l'échantillon 1 ne contenant pas d'ions Er. Cette émission peut être attribuée à la recombinaison des excitons confinés dans les Ngs-Si [7,8]. On peut constater que  $I_{PL}^{Si}$  devient presque négligeable lorsque l'échantillon est dopé avec des ions Er (Echantillon 2).

Les spectres d'émission des ions Er enregistrés sur les échantillons 2 et 3 sont reportés sur la figure IV.7 (b). L'émission observée autour de 1,54  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon 2 co-dopé Si et Er, résulte de la transition électronique  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  entre les niveaux  $4f$  des ions l'Er [9]. Cette raie est quasi absente pour l'échantillon 3 dopé avec des ions Er mais exempt d'excès de Si (Fig. IV.7 (b)). Nous rappelons que ces deux échantillons ont été excités par un faisceau de longueur d'onde,  $\lambda = 476$  nm, non résonnante pour l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . Cette constatation implique une excitation indirecte des ions Er, mettant ainsi en évidence le rôle sensibilisateur des Ngs-Si vis-à-vis de cette terre rare qui bénéficie d'un transfert efficace de l'énergie à partir des Ngs-Si. Nos observations sont donc conformes aux nombreuses études parues jusqu'ici [10-17].



**Figure IV.7 :** (a) Emission dans le visible des Ngs-Si de deux échantillons Si/SiO<sub>2</sub> dopés ou non avec des ions Er<sup>3+</sup>, après un recuit à 600°C. (b) Emission dans l'infrarouge des ions Er<sup>3+</sup> dans deux échantillons, avec Ngs-Si

(Echantillon 2), et sans Ngs-Si (Echantillon 3). Ces spectres sont enregistrés lors d'une excitation avec  $\lambda = 476\text{nm}$ .

S'appuyant sur des aspects de leurs résultats, certains auteurs ont conclu à un processus de transfert d'énergie pouvant exciter de façon résonnante les ions  $\text{Er}^{3+}$  [15,16,18].

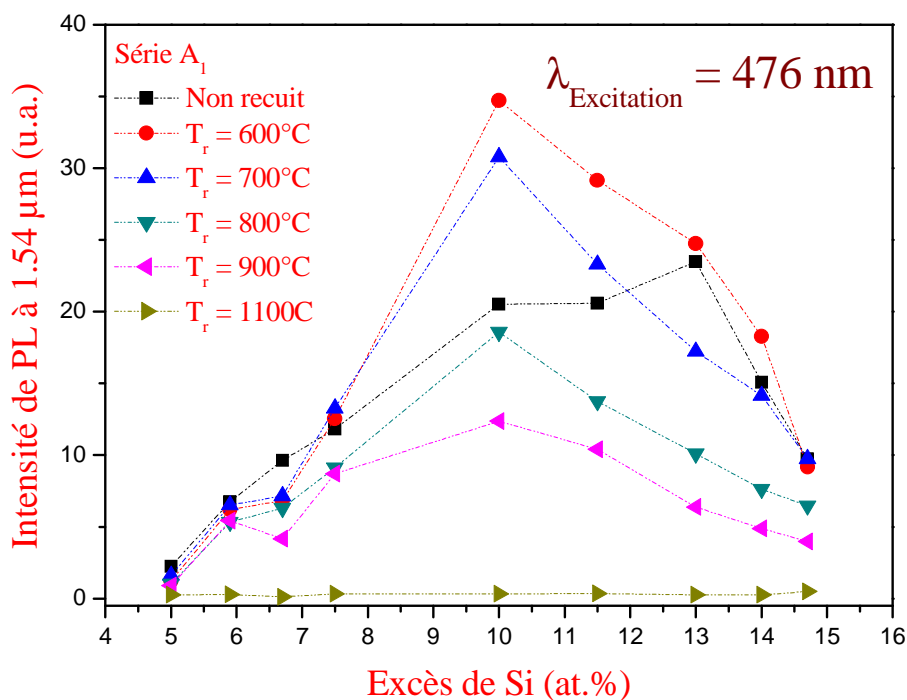
L'autre effet frappant du couplage entre les Ngs-Si et les ions Er est mis en évidence par la chute brutale de l'émission dans le visible du Ng-Si lorsqu'il joue le rôle de sensibilisateur vis-à-vis de l'Er. En effet, la figure IV.7 (a) montre clairement une extinction quasi-totale de l'émission à 750nm environ lorsque l'échantillon est co-dopé avec des ions Er. Cette observation a été attribuée dès les premiers travaux [10-15] au transfert d'énergie des Ngs-Si excités vers les ions Er, prévenant ainsi la recombinaison radiative des excitons au sein des Ngs-Si et donc l'émission dans le visible.

### **IV.3.b Effets de l'excès de Si et de la température de recuit sur l'émission des ions Er et de sa durée de vie.**

L'étude présentée dans ce paragraphe concerne les séries obtenues avec différentes températures de substrats (série A<sub>1</sub> fortement dopées Er  $\sim 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ ) et excitées par un flux de photons de  $6 \times 10^{19}\text{ ph}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  à la longueur d'onde non résonante 476 nm. Les intensités  $I_{PL}^{Er}$  ont été toutes normalisées par rapport à l'épaisseur de chaque échantillon.

La figure IV.8 présente une évolution type de  $I_{PL}^{Er}$  à 1,54  $\mu\text{m}$  pour les échantillons de la série A<sub>1</sub> ( $T_s = 600^\circ\text{C}$ ), le non recuit et ceux recuits aux températures indiquées, en fonction de l'excès de Si tel que déduit des mesures FTIR. Tout d'abord, on observe que pour l'échantillon non recuit,  $I_{PL}^{Er}$  augmente progressivement avec l'excès de Si jusqu'à atteindre un maximum pour un excès de 13 at.% environ, avant de chuter brutalement pour les valeurs élevées de l'excès de Si. L'observation d'une telle émission à partir d'échantillons non recuits (également détectés pour les séries A<sub>2</sub> –  $T_s = 500^\circ\text{C}$  – et A<sub>3</sub> –  $T_s = 400^\circ\text{C}$ , comme montré plus loin) lors de leur excitation par une raie non résonante n'a jamais été reportée dans la littérature. Ce comportement indique la présence de sensibilisateurs, nécessairement à base de Si, dont la formation aurait été favorisée par la température relativement élevée du substrat ( $T_s \geq 400^\circ\text{C}$ ). Ces relais d'excitation pourraient consister en agglomérats d'atomes de Si ou autres entités d'échelle atomique, rappelant les 'Luminescent Centres' (LCs) de Savchyn et al. qui ont décrit dans une série de travaux [19-21] leurs rôles et leurs spécificités vis-à-vis des ions Er. Comme nos entités, ces LCs excitent les ions Er de façon indirecte dans des films

similaires SES dopés Er obtenus également par pulvérisation magnétron à l'ambiante puis recuits pendant une courte durée (100s) à des températures  $\geq 600^\circ\text{C}$  [19]. Il s'agirait vraisemblablement d'une 'nouvelle' sorte de 'sensibilisateurs' à base de Si dont le rôle de relais d'excitation des ions Er serait aussi efficace que celui des Ngs-Si cristallins ou amorphes [22,23]. Rappelons cependant que l'efficacité de cet effet de sensibilisation reste tributaire de la distance de séparation Ng-Er qui ne devrait pas dépasser 0,5-1 nm [24,25].



**Figure IV.8 :** Evolution de  $I_{PL}^{Er}$  à 1,54  $\mu\text{m}$  en fonction de l'excès de Si, pour les échantillons de la série A<sub>1</sub> non recuits et recuits aux températures indiquées. La longueur d'onde excitatrice est  $\lambda = 476 \text{ nm}$ . Ces intensités sont normalisées par rapport à l'épaisseur de chaque échantillon.

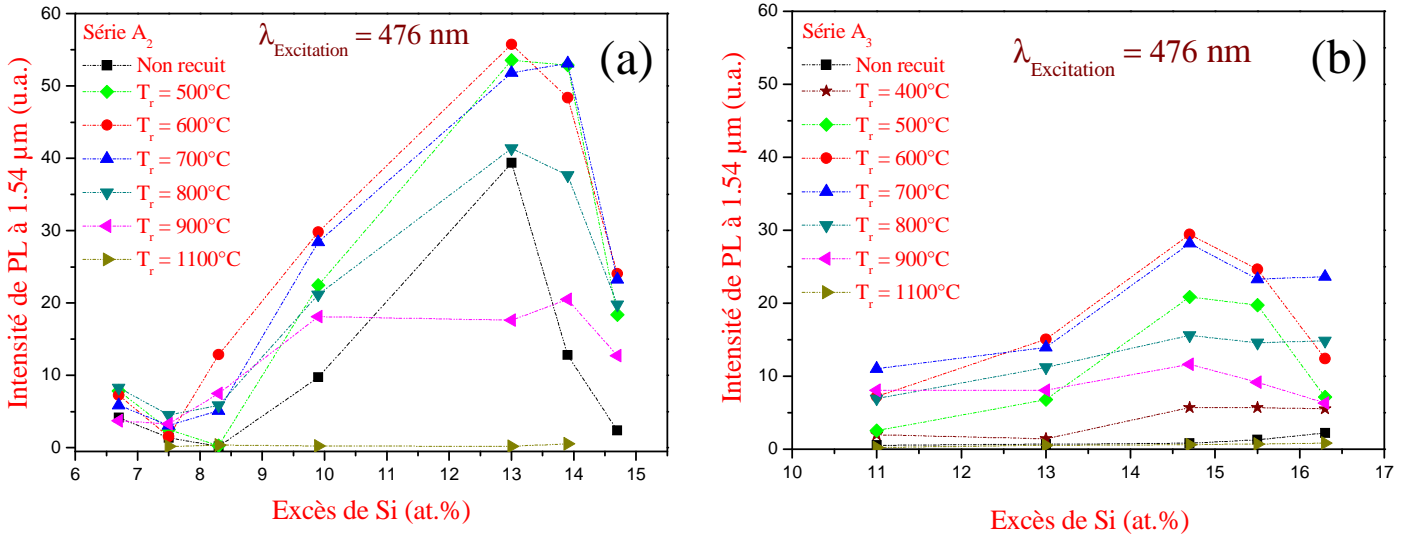
Après un recuit à  $T_r = 600^\circ\text{C}$ ,  $I_{PL}^{Er}$  a un comportement analogue à celui enregistré pour les échantillons non recuits. On note une augmentation de l'intensité d'émission avec l'excès de Si jusqu'à un maximum ( $[\text{Si}] = 10 \text{ at. \%}$ ), puis elle décroît pour les valeurs plus élevées de l'excès de Si. Pour des températures de recuit plus élevées,  $T_r = 700^\circ\text{C}$  à  $1100^\circ\text{C}$ , l'évolution de  $I_{PL}^{Er}$  avec  $[\text{Si}]$  est similaire à celle observée pour  $T_r = 600^\circ\text{C}$ , mais l'intensité émise à 1,54  $\mu\text{m}$  est invariablement plus faible sur toutes les valeurs de  $[\text{Si}]$ . La fraction des ions couplés aux Ngs-Si peut être considérée comme maximale pour une  $T_r = 600^\circ\text{C}$  et un excès de Si de 10 at.%. Des valeurs plus élevées de l'excès de Si et/ou de  $T_r$  favorisent un accroissement de la taille de Ngs-Si au détriment d'un meilleur couplage avec les ions Er. Ceci explique en

partie la diminution graduelle de  $I_{PL}^{Er}$  qui peut aussi être liée à la formation de clusters de  $Er_2O_3$  du fait de la forte concentration en Er ( $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ).

Pour tous les échantillons recuits à  $T_r = 1100^\circ\text{C}$ ,  $I_{PL}^{Er}$  à  $1,54 \mu\text{m}$  est très faible. Cette faible intensité de la PL de l'Er peut être attribuée à la formation de Ngs-Si de grande taille, conduisant à un plus faible couplage et donc à un moindre transfert d'énergie des Ngs-Si vers les ions Er.

Les figures IV.9 (a) et (b) présentent les évolutions de  $I_{PL}^{Er}$  à  $1,54 \mu\text{m}$  en fonction de l'excès de Si pour différentes températures de recuit,  $T_r$  des échantillons des deux séries  $A_2$  ( $T_s = 500^\circ\text{C}$ ) et  $A_3$  ( $T_s = 400^\circ\text{C}$ ), respectivement. Ces évolutions sont similaires à celles décrites plus haut pour la série  $A_1$  ( $T_s = 600^\circ\text{C}$ ) tant pour les échantillons non recuits que pour ceux recuits aux différentes températures  $T_r$ . En effet, et comme déjà signalé, les échantillons non recuits dans ces deux séries ( $A_2$  : figure IV.9 (a),  $A_3$  : figure IV.9 (b)) montrent une  $I_{PL}^{Er}$  significative, notamment pour  $A_2$ , avec un maximum pour un excès de Si de 13 at%. Cette émission est bien plus faible pour la série  $A_3$  (figure IV.9 (b)) et ceci peut s'expliquer par la densité très réduite de sensibilisateurs formés lors du dépôt à  $T_s = 400^\circ\text{C}$ . Des similitudes avec le cas précédent (série  $A_1$ ) sont également observées après recuit pour les deux séries  $A_2$  et  $A_3$  : (i) une amélioration générale de  $I_{PL}^{Er}$  pour tout excès de silicium, excepté le cas des recuits à  $T_r$  élevées pour les deux séries  $A_1$  et  $A_2$  (expliqué plus loin), (ii) la meilleure  $I_{PL}^{Er}$  est celle des échantillons recuits à  $600^\circ\text{C}$  sur toute la gamme d'excès de Si, (iii) un maximum de  $I_{PL}^{Er}$  est observé pour tous les recuits, mais l'excès de Si correspondant à ce maximum diffère d'une série à l'autre. En effet, l'excès de Si correspondant à cette  $I_{PL}^{Er}$  maximale semble se déplacer vers des valeurs plus élevées lorsque  $T_s$  diminue : de 10 at% pour  $A_1$ , à 13 at% pour  $A_2$  jusqu'à 14,7 at% pour  $A_3$ . Cette dépendance vis-à-vis de  $T_s$  sera discutée plus loin, mais l'évolution de  $I_{PL}^{Er}$  en fonction du couple de paramètres (excès de Si et température de recuit) pourrait avoir pour origine la variation de la densité de sensibilisateurs formés et, bien entendu, leur couplage avec les ions  $Er^{3+}$ . Dans notre cas, ces sensibilisateurs commencent à croître durant le processus de dépôt sur les germes ou sites de nucléation disponibles à la surface ou juste au-dessous de cette surface de la couche en croissance. La densité de ces sensibilisateurs devrait naturellement croître avec l'excès de silicium jusqu'à saturation des germes. Lorsque l'excès de Si est encore accru et/ou  $T_r$  est élevée, un phénomène de

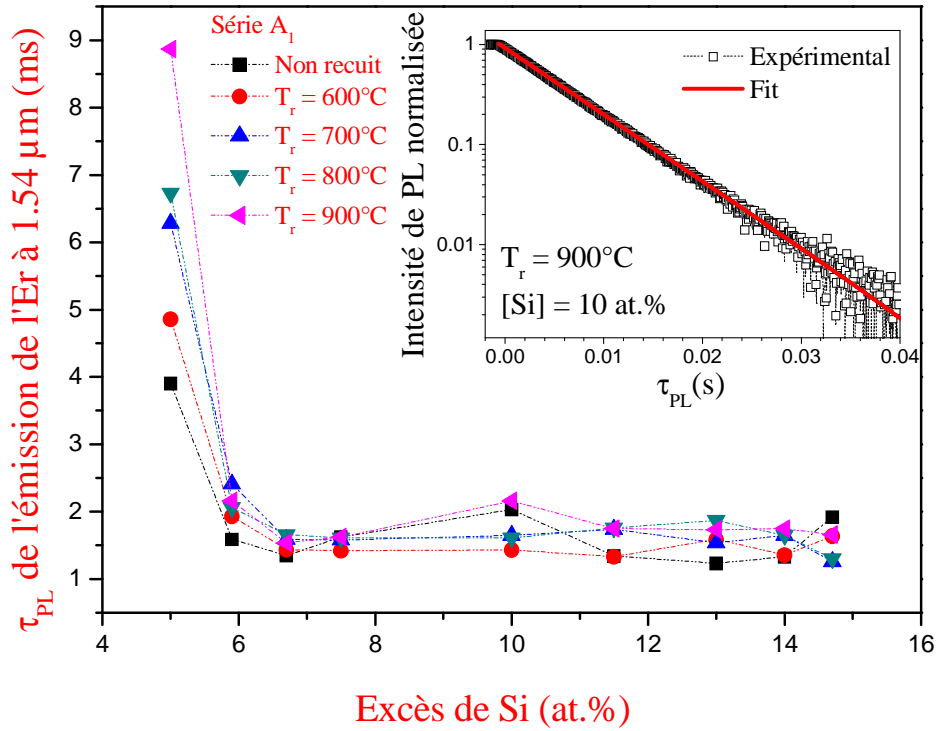
coalescence peut se produire et conduire à une augmentation de la taille moyenne des sensibilisateurs aux dépens de leur couplage avec les ions Er.



**Figure IV.9 :** Evolution de  $I_{PL}^{Er}$  à 1,54 µm en fonction de l'excès de Si, pour les  $T_r$  indiquées. (a) : Série A<sub>2</sub>. (b) Série A<sub>3</sub>. Ces intensités sont normalisées par rapport à l'épaisseur de chaque échantillon.

L'autre effet qui contribue également à la baisse de  $I_{PL}^{Er}$  pour les valeurs élevées de  $T_r$  est la formation de clusters de  $Er_2O_3$  qui favorise les processus d'up-conversion. Pour un recuit à  $T_r = 1100^\circ C$ , la taille des Ngs-Si augmente et  $I_{PL}^{Er}$  devient très faible quelque soient l'excès de Si et/ou la température du substrat  $T_s$ .

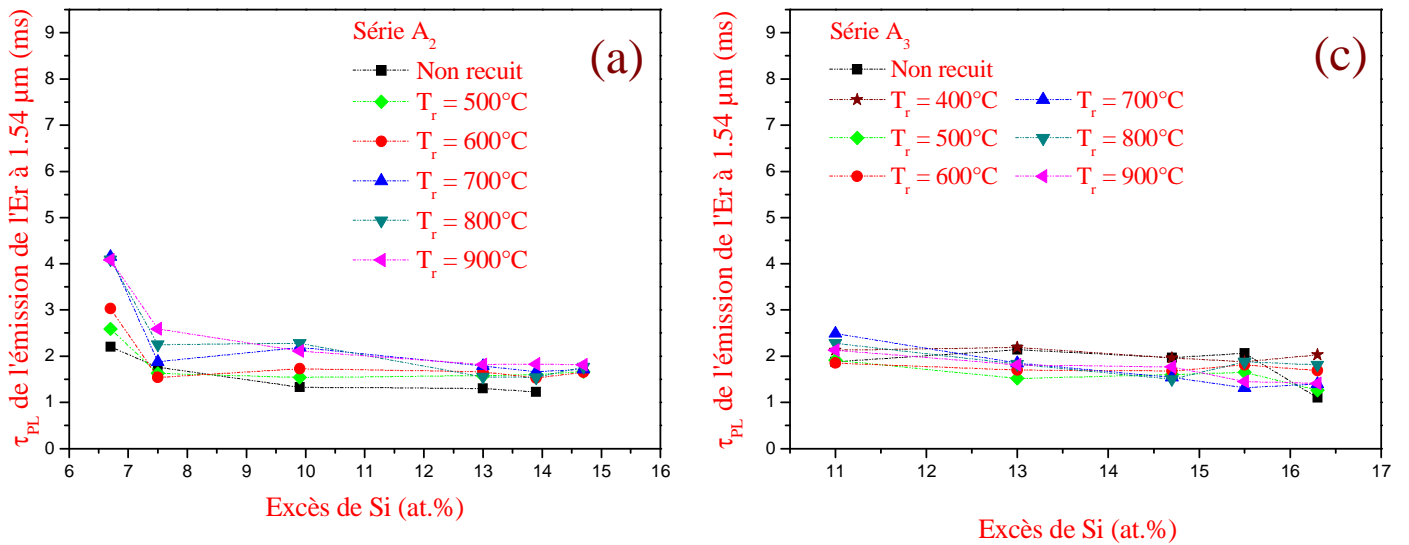
Les échantillons décrits et analysés plus haut, en termes de propriétés d'émission, ont été également soumis à des études de PL résolue dans le temps pour déterminer la durée de vie de l'état excité,  $\tau_{PL}$ , lors de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . L'évolution de cette durée de vie  $\tau_{PL}$  de l'émission à 1,54 µm en fonction de l'excès de Si et pour différentes  $T_r$  est montrée sur la figure IV.10. L'encart de cette figure IV.10 montre un tracé type de la désexcitation PL en échelle semi-logarithmique, lequel est bien reproduit par une fonction de décroissance mono-exponentielle. D'une manière générale, les temps de vie mesurés sont faibles (entre 1 et 2 ms) pour nos échantillons fortement dopés avec des ions Er ( $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), sauf pour les échantillons contenant 5 at.% d'excès de Si qui présentent des valeurs élevées de  $\tau_{PL}$  comprises entre 4 et 9 ms.



**Figure IV.10:**  $\tau_{PL}$  de l'émission de l'Er à 1,54  $\mu\text{m}$  en fonction de l'excès de Si pour les recuits indiqués, pour les échantillons de la série A<sub>1</sub>. Pour une excitation non résonnante ( $\lambda = 476 \text{ nm}$ ), et un flux de photons de  $6 \times 10^{19} \text{ ph} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Ce comportement de  $\tau_{PL}$  peut être attribué aux défauts présents dans la couche qui ont été mis en évidence dans le chapitre 3, paragraphe 3.2.A.1, Figure III.1. Ces défauts liés à l'augmentation du Si en excès entraînent une dégradation de l'environnement des ions Er, et donc une augmentation des processus non radiatifs au détriment de ceux radiatifs.

Le comportement de  $\tau_{PL}$  est identique pour les échantillons des séries A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub>. Ici encore la décroissance temporelle se présente sous la forme d'une simple exponentielle. Pour la série A<sub>2</sub> (Figure IV.11 (a)),  $\tau_{PL}$  est supérieure à 4 ms pour un excès de Si de 6,5 at.%, et une température de recuit de 700°C. Puis il décroît avec l'excès de Si et demeure entre 1,5 et 2,5 ms. Pour la troisième série (Figure IV.11 (b)),  $\tau_{PL}$  varie entre 1 et 2,5 ms, des valeurs qui s'expliquent par les excès élevés de Si. L'évolution de  $\tau_{PL}$  pour ces deux séries résulte des mêmes processus que ceux décrits pour la série A<sub>1</sub>.



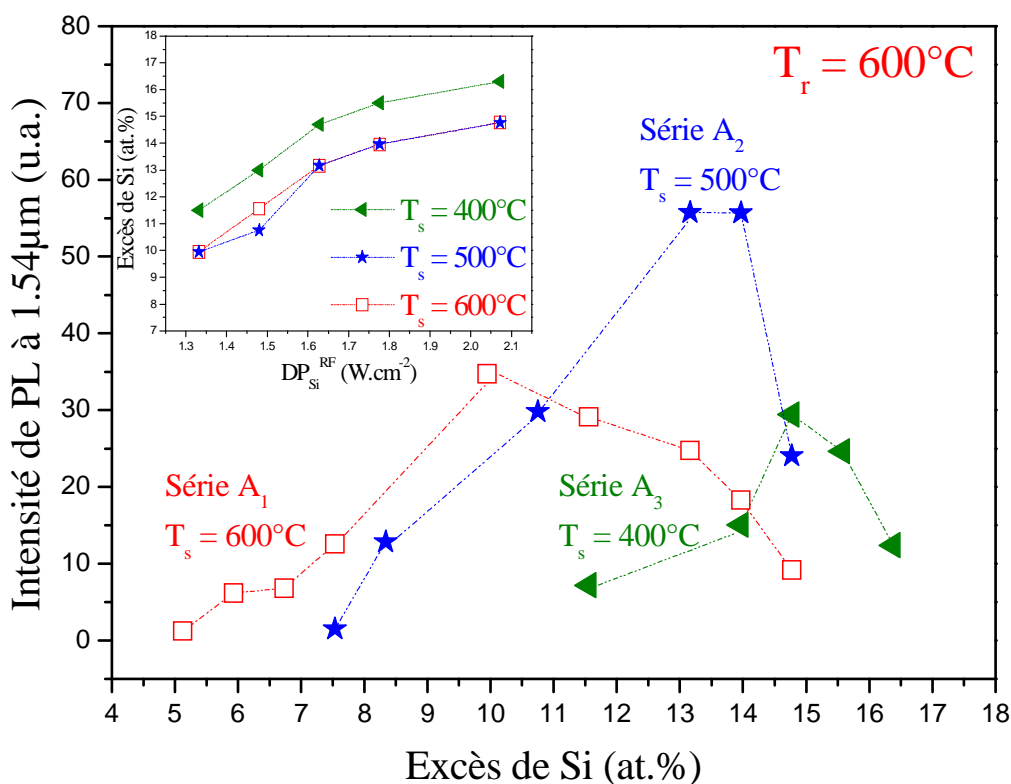
**Figure IV.11 :**  $\tau_{PL}$  de l'émission de l'Er à 1,54  $\mu\text{m}$  en fonction de l'excès de Si pour les recuit indiqués, pour les échantillons des série A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub>. Pour une excitation non résonnante ( $\lambda = 476 \text{ nm}$ ), et un flux de photons de  $6 \times 10^{19} \text{ ph}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

### IV.3.c Effet de la température du substrat ( $T_s$ )

La figure IV.12 compare l'évolution de  $I_{PL}^{Er}$  en fonction de l'excès de Si dans les différentes séries après un recuit à  $T_r = 600^\circ\text{C}$ . Après ce traitement thermique, la meilleure  $I_{PL}^{Er}$  est obtenue pour la série A<sub>2</sub> ( $T_s = 500^\circ\text{C}$ ) avec une intensité d'émission 1,9 fois supérieure à celle de la série A<sub>3</sub> et 1,6 fois supérieure à celle de la série A<sub>1</sub>. Cette figure révèle aussi que le maximum de  $I_{PL}^{Er}$  pour les différentes séries dépend de la concentration en Si. En effet le maximum est obtenu pour 14,7 at.% (Série A<sub>3</sub>), 13 at.% (Série A<sub>2</sub>) et 10 at.% (Série A<sub>1</sub>), ce qui correspond à un changement de  $T_s$  de  $400^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$ . Ce décalage du maximum d'intensité peut être expliqué par la formation de différentes fractions volumiques de Si pur pendant le processus de dépôt à différentes  $T_s$ . Cet effet influence également l'excès de Si sous-estimé par FTIR. L'évolution de cet excès de Si est reproduite dans l'encart de la figure IV.12. On remarque alors que l'excès de Si relatif à  $T_s = 400^\circ\text{C}$  excède de 1,5 at. % environ la valeur correspondante pour  $T_s = 500^\circ\text{C}$  ou  $600^\circ\text{C}$ , pour tout  $DP_{Si}^{RF}$ . Cette observation est cohérente avec la prévision d'une moindre fraction volumique de Si pur se formant lors du dépôt à  $T_s$  la plus basse ( $400^\circ\text{C}$ ). Ceci pourrait expliquer le décalage de l'évolution de  $I_{PL}^{Er}$  relative à  $T_s = 400^\circ\text{C}$ , alors que les valeurs quasi-équivalentes de l'excès de Si obtenues pour



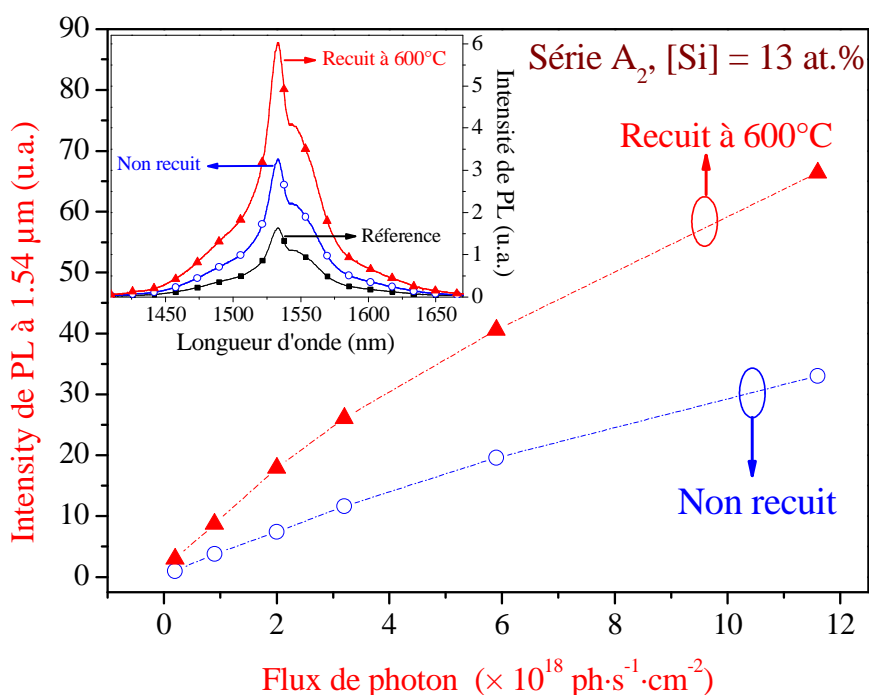
$T_s = 500^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ , ne pourraient pas expliquer le décalage entre les courbes de 3 at.%. Dans ce cas, d'autres effets de  $T_s$  et de l'excès de Si devraient être pris en compte pour expliquer les comportements de  $I_{PL}^{Er}$ . La mobilité des adatoms sur la surface, la croissance des sensibilisateurs sur les sites disponibles à la surface dépendent de  $T_s$  et leur comportement dépendent de l'excès de Si. L'observation d'une meilleure  $I_{PL}^{Er}$  pour l'échantillon déposé à  $T_s = 500^\circ\text{C}$  est une signature des conditions optimales pour l'augmentation de la fraction d'ions  $\text{Er}^{3+}$  couplés aux Ngs-Si, pour cette forte concentration ( $10^{21} \text{ Er.cm}^{-3}$ ).



**Figure IV.12 :**  $I_{PL}^{Er}$  à  $1,54 \mu\text{m}$  pour les échantillons recuits à  $600^\circ\text{C}$  de chaque série, en fonction de l'excès de Si. En encart, l'excès de Si pour des échantillons ayant la meilleures  $I_{PL}^{Er}$  de chaque série en fonction de  $T_s$ .

### IV.3.d Variation de $I_{PL}^{Er}$ avec le flux de photons

La variation de  $I_{PL}^{Er}$  en fonction du flux de photons incident ( $\Phi$ ) est montrée sur la figure IV.13 pour un échantillon de la série A<sub>2</sub> ( $T_s=500^\circ\text{C}$ ), avant et après recuit à  $T_r = 600^\circ\text{C}$ . L'échantillon a été excité avec la longueur d'onde non résonnante de 476 nm. On observe que l'intensité de photoluminescence augmente progressivement dans les deux cas tout au long de la gamme de flux considérée, sans atteindre un régime de saturation. Le même comportement a été observé pour les deux autres séries A<sub>1</sub> et A<sub>3</sub>. Cette observation implique l'absence ou le caractère limité des phénomènes coopératifs dits 'up-conversion' dans cette gamme de flux de photons d'excitation de ces séries d'échantillons fortement dopés ( $\sim 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup>).



**Figure IV.13 :** Evolution typique de  $I_{PL}^{Er}$  à 1,54  $\mu\text{m}$  en fonction de flux de photons pour un échantillon de la série A<sub>2</sub>, avant et après recuit à 600°C. La longueur d'onde d'excitation est 476 nm. L'encart reporte les spectres de l'émission de l'Er pour les mêmes échantillons à un flux de  $6 \times 10^{19}$  ph·s<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>.

Il est important de noter aussi que l'écart entre les deux évolutions augmente avec  $\Phi$ . L'encart présente les spectres d'émission de l'Er pour  $\Phi = 10^{19}$  ph·s<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>. Avec ce flux  $I_{PL}^{Er}$  est 2 fois plus intense après recuit. Cette augmentation de  $I_{PL}^{Er}$  est due à la formation de sensibilisateurs additionnels et à une amélioration de la qualité de la matrice. Sachant que la séparation de phase ne se produit qu'à une  $T_r = 650^\circ\text{C}$  [26,27]. Notre résultat est en accord

avec celui de *Savchyn et al.* [19] qui comparent les agglomérats de Si à des sensibilisateurs d'échelle atomique « atomic scaled » formés lors de recuits de 100 s, entre 600°C et 1100°C.

L'encart reporte également une comparaison avec un échantillon fabriqué depuis quelques années au laboratoire par pulvérisation magnétron réactive d'une cible de silice surmontée des morceaux d'Er<sup>3+</sup> [25, 28,29]. Parmi les ions Er contenus dans cet échantillon, seulement une fraction de 1,7 % est couplée aux Ngs-Si [29], i.e.  $\sim 1,5 \times 10^{19}$  Er.cm<sup>-3</sup>. Par comparaison, on trouve que  $I_{PL}^{Er}$  de l'échantillon de la série A<sub>2</sub>, recuit à  $T_r = 600^\circ\text{C}$ , est 3,7 fois plus élevée par rapport à la référence.

## Bilan

Après cette étude de  $I_{PL}^{Er}$  et de  $\tau_{PL}$  en fonction de l'excès de Si et de  $T_r$ , on observe que :

1.  $T_r = 600^\circ\text{C}$  est la température de recuit à laquelle la meilleure  $I_{PL}^{Er}$  est obtenue pour les trois séries A<sub>i</sub> (i = 1,2,3) d'échantillons fortement dopés ( $\sim 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>) déposés à différentes  $T_s=400, 500$  et  $600^\circ\text{C}$ .
2. Le film présentant l'intensité la plus forte est celui déposé à  $500^\circ\text{C}$ , recuit à  $600^\circ\text{C}$  et contenant un excès de Si de 13 at.%. Sa  $\tau_{PL}$  est de 2 ms
3. La valeur la plus élevée de  $\tau_{PL}$  est obtenue lorsque les films minces contiennent un faible excès de Si ( $\sim 5$  at.%). La valeur maximale (9 ms) est obtenue pour l'échantillon de la série A<sub>1</sub> ( $T_s=600^\circ\text{C}$ ) recuit à  $900^\circ\text{C}$ .
4. les meilleures conditions de dépôt sont celles de l'échantillon **C204** de la série A<sub>2</sub>. Elles sont reportées dans le tableau IV.1

Echantillon	$DP_{SiO_2}^{RF}$	$DP_{Si}^{RF}$	$DP_{Er_2O_3}^{RF}$	P <sub>Plasma</sub>	T <sub>s</sub>
C204	7,4 W·cm <sup>-2</sup>	1,63 W·cm <sup>-2</sup>	0,74 W·cm <sup>-2</sup>	3 mTorr	500°C

**Tableau IV.1** : Paramètres du meilleur échantillon (C204) de la série A<sub>2</sub>.

Cependant, les échantillons des séries A<sub>i</sub> contiennent des excès en Si élevés (atteignant 17 at.%) et sont aussi fortement dopés avec des ions Er ( $10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup>). Ces forts dopages engendrent des processus non radiatifs tels que la coopérative up-conversion, la concentration

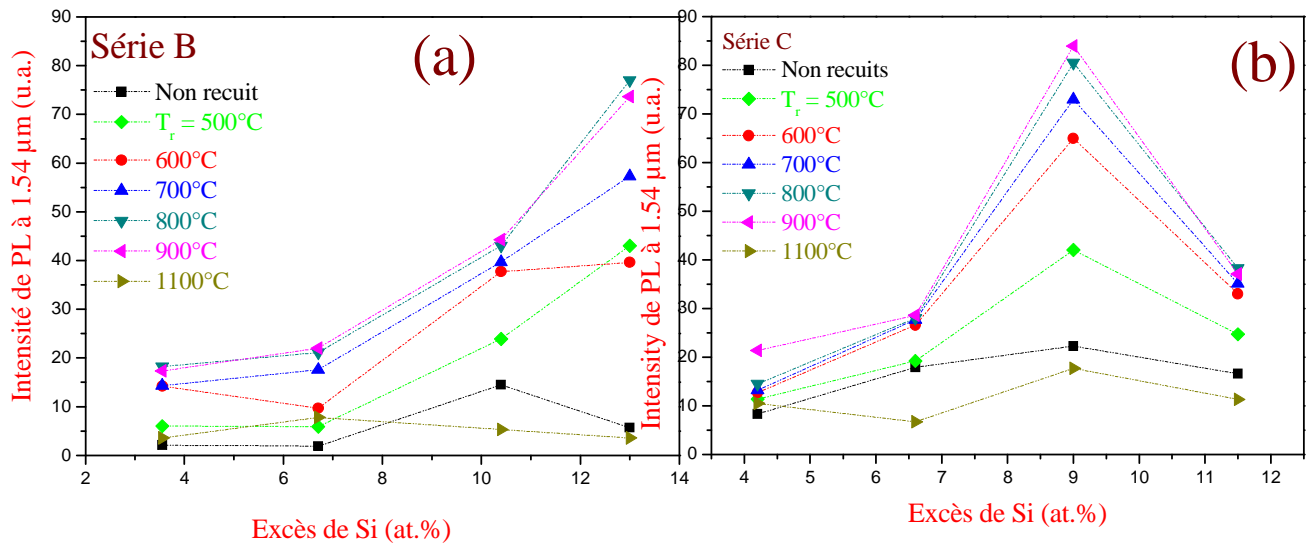
quenching ou encore l'absorption des porteurs confinés qui limitent les performances optiques du matériau.

Les échantillons des séries B, C et D ont été fabriqués en partant des meilleurs paramètres de dépôt de l'échantillon C204, mais en abaissant le dopage en ions  $\text{Er}^{3+}$  via la variation de  $DP_{\text{Er}_2\text{O}_3}^{\text{RF}}$ ,  $DP_{\text{SiO}_2}^{\text{RF}}$  et la pression du plasma,  $P_{\text{Plasma}}$ . Dans le paragraphe suivant, on décrira et commentera les évolutions de  $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$  et  $\tau_{\text{PL}}$  pour les séries B, C et D obtenues avec  $T_s=500^\circ\text{C}$  en fonction de l'excès de Si, de la température de recuit  $T_r$ , de la pression du plasma  $P_{\text{Plasma}}$ , et de différentes concentrations d'erbium.

#### **IV.4 Effet de l'excès de Si et de la température de recuit sur l'émission des ions Er pour les Série B et C**

Les échantillons des séries B et C sont déposées à  $T_s=500^\circ\text{C}$  et  $P_{\text{Plasma}}=3$  mTorr) avec des valeurs de  $DP_{\text{Er}_2\text{O}_3}^{\text{RF}}$  de  $0,59 \text{ W.cm}^{-2}$  et  $0,44 \text{ W.cm}^{-2}$ , respectivement. Les concentrations correspondantes en Er sont de  $7 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$  et  $3,5 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ , respectivement. La  $DP_{\text{SiO}_2}^{\text{RF}}$  a été augmentée jusqu'à  $8,9 \text{ W.cm}^{-2}$  pour les deux séries, afin de limiter l'excès de Si et/ou de prévenir son augmentation par suite de la diminution de la teneur en Er. En effet, un excès de Si dépassant une certaine limite accroît la densité et la taille moyenne des Ngs-Si, induisant ainsi des pertes optiques dans le dispositif actif envisagé via l'absorption des porteurs confinés [30].

Les figures IV.14 (a) et (b) montrent respectivement les évolutions de  $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$  pour les échantillons des séries B ( $7 \times 10^{20} \text{ Er.cm}^{-3}$ ) et C ( $3,5 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ ), avant et après recuit à différentes  $T_r$ , en fonction de l'excès de Si déduit des mesures effectuées par FTIR. Ces valeurs de  $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$  sont enregistrées pour un flux de photons incidents ( $\lambda_{\text{exc}} = 476\text{nm}$ ) sur l'échantillon de  $8 \times 10^{18} \text{ ph.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . On constate tout d'abord que pour les deux séries, les échantillons émettent à  $1,54 \mu\text{m}$  avant tout recuit. Cette émission s'améliore ensuite progressivement avec le recuit pour atteindre un maximum dépendant de la série étudiée.



**Figure IV. 14 :** Evolution de  $I_{PL}^{Er}$  à 1,54  $\mu\text{m}$  en fonction de l'excès de Si avant et après recuit à différentes  $T_s$ . (a) Série B. (b) Série C. Le flux des photons incidents sur l'échantillon est de  $8 \times 10^{18} \text{ ph} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Pour les deux série B et C (figures IV.14 (a) et (b)),  $I_{PL}^{Er}$  augmente avec l'excès de Si et la température de recuit jusqu'à  $T_r = 800\text{-}900^\circ\text{C}$ , avant de chuter après le recuit à  $T_r = 1100^\circ\text{C}$ . Le comportement de  $I_{PL}^{Er}$  pour les deux séries est généralement analogue à celui montré dans les figures IV.8 et IV.9 pour les séries  $A_i$ , indépendamment des valeurs de  $T_r$  et de l'excès de Si correspondant au maximum de  $I_{PL}^{Er}$ . Un premier accroissement de  $I_{PL}^{Er}$  jusqu'à un maximum correspondant à 13 at.% d'excès de Si pour la série B ( $7 \times 10^{20} \text{ Er} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) ou 9 at.% pour la série C ( $3,5 \times 10^{20} \text{ Er} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Cette dernière série montre une décroissance de l'  $I_{PL}^{Er}$  pour le plus fort excès de Si. Dans tous les cas, lorsqu'on tient compte des incertitudes de mesures, et sauf quelques rares exceptions, on peut estimer que les échantillons recuits entre  $600^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$  montrent presque la même  $I_{PL}^{Er}$ , avec un léger plus pour  $T_r = 800^\circ\text{C}$  (série B) ou pour  $T_r = 900^\circ\text{C}$  (série C). Les explications suggérées auparavant pour les séries  $A_i$  restent valables pour ces deux séries : (i) la densité de sensibilisateurs (ou le taux de leur couplage avec Er) commence par croître avec l'excès de Si jusqu'à saturation des germes disponibles permettant l'atteinte d'une  $I_{PL}^{Er}$  maximale ; (ii) les germes disponibles sont non seulement dépendant de  $T_s$ , comme on l'a vu pour les séries  $A_i$ , mais semblent dépendre également de la concentration d'Er, puisque le maximum d'  $I_{PL}^{Er}$  se déplace vers 9 at.% d'excès de Si pour la série modérément dopée avec l'Er ; (iii) pour les excès de Si disponibles au-delà de cette saturation

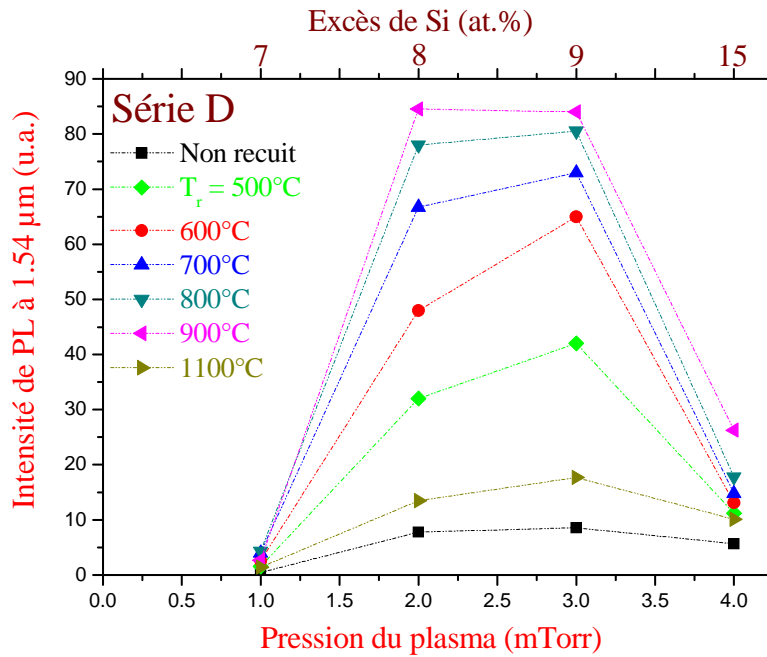
et/ou  $T_r > 900^\circ\text{C}$ , l'on s'attend à un phénomène de coalescence des Ngs-Si, comme démontré par ailleurs [31].

La comparaison entre des deux figures IV.14 (a) et (b) révèle que l'intensité de PL la plus forte est obtenue pour l'échantillon de la série C ([Si] = 9 at.%, [Er] =  $3,5 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>) après un recuit à 900°C. Le fait que le meilleur film mince de la série B ([Si] = 13 at.%, [Er] =  $7 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>) ait une intensité  $I_{PL}^{Er}$  plus faible de l'ordre de 15% par rapport au meilleur échantillon de la série C, peut-être attribué à la plus forte concentration en Er qui favoriserait la formation de cluster d'Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et donc la désexcitation par des voies non radiatives.

#### IV.4.1 Effet de la pression du plasma et la température de recuit sur $I_{PL}^{Er}$ pour la Série D

Les échantillons de la série D ont été fabriqués en fixant les paramètres de dépôt du meilleur échantillon de la série C, i.e.  $DP_{Si}^{RF} = 8.9 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $DP_{Si}^{RF} = 1.63 \text{ W.cm}^{-2}$ , et  $DP_{Er_2O_3}^{RF} = 0.44 \text{ W.cm}^{-2}$ , mais en variant la pression du plasma de 1 mTorr à 4 mTorr.

La figure IV.15 présente l'évolution de  $I_{PL}^{Er}$  en fonction de la pression du plasma et de l'excès de Si correspondant puisque le changement d'un paramètre de dépôt induit des modifications microstructurale et compositionnelle des couches déposées. On note tout d'abord que l'augmentation de la pression du plasma de 1 à 4 mTorr entraîne une augmentation du Si incorporé dans la couche de 7 à 15 at.%. Ici encore, comme dans les séries précédentes, une  $I_{PL}^{Er}$  à 1,54 μm est observée pour les échantillons non recuits. La température optimale de recuit pendant 1 heure, quelque soit la pression de dépôt, s'avère être celle opérée à 900°C. L' $I_{PL}^{Er}$  maximale a été enregistrée pour l'échantillon fabriqué avec une pression de plasma de 2 mTorr. Néanmoins, l'intensité mesurée est comparable à celle de l'échantillon fabriqué avec  $P_{\text{plasma}} = 3$  mTorr, qui est le meilleur de la série C. La différence entre les deux échantillons réside dans leurs compositions respectives puisque l'échantillon type de la série C contient 9 at.% en excès de Si et  $3,5 \times 10^{20}$  Er.cm<sup>-3</sup>, alors que son correspondant de la série D contient moins de Si en excès (8 at.%) et moins d'ions Er<sup>3+</sup> ( $2 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>). Ce résultat démontre que le couplage ng-Si-Er a été amélioré en diminuant la pression de dépôt.



**Figure IV.15 :** Evolution de  $I_{PL}^{Er}$  à  $1,54 \mu\text{m}$  en fonction de la pression du plasma et l'excès de Si, avant et après recuit à différentes  $T_r$ , pour les échantillons de la série D. Le flux des photons incidents sur l'échantillon est de  $8 \times 10^{18} \text{ ph} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Aussi, comme observé pour les autres séries,  $I_{PL}^{Er}$  est très faible après un recuit à  $T_r = 1100^\circ\text{C}$ , en raison de l'augmentation de la taille de Ngs-Si, au détriment du taux de leur couplage avec les ions Er.

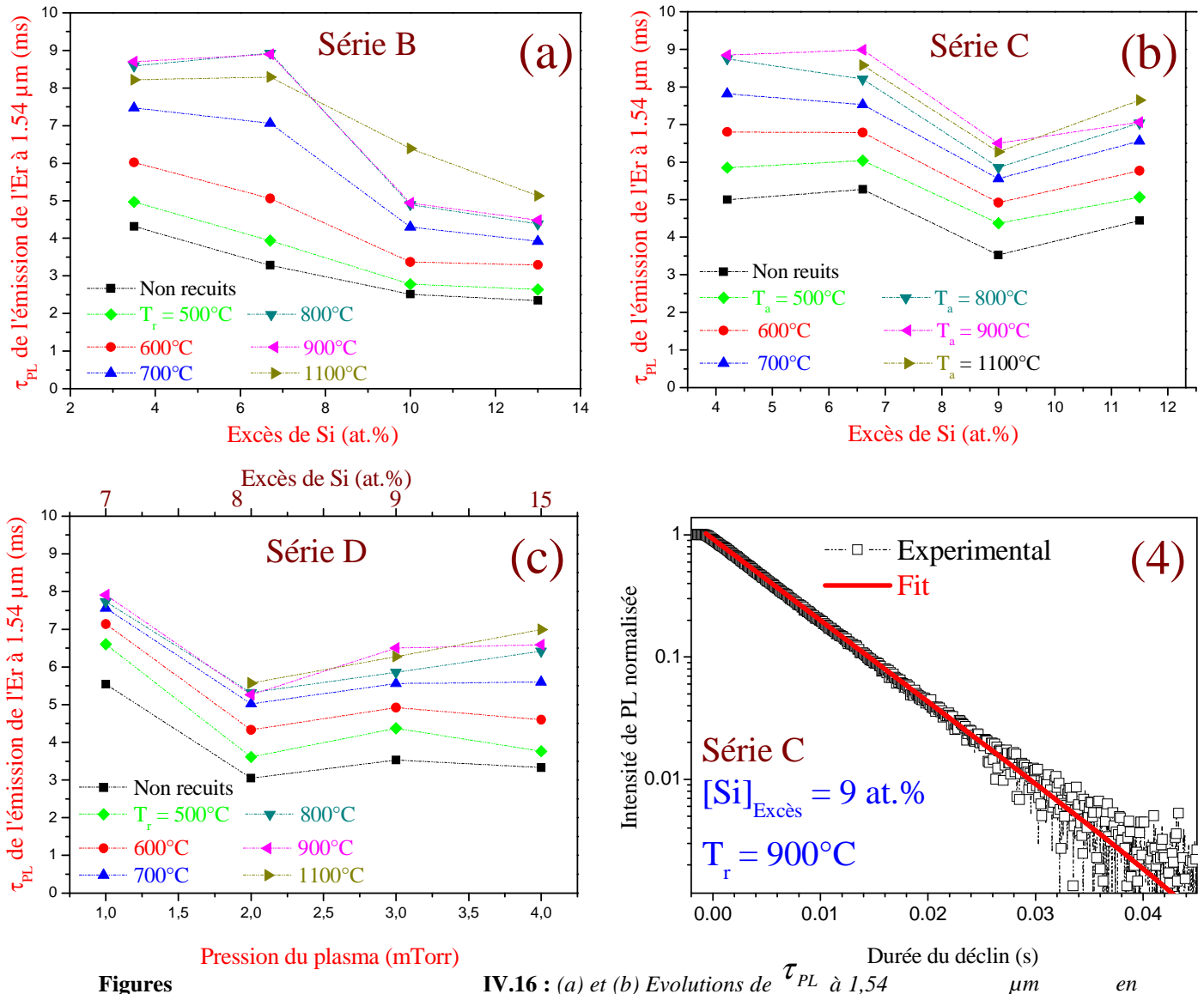
#### IV.4.2 Effets de l'excès de Si et de la température de recuit sur la durée de vie de l'émission pour les Séries B, C et D

Les évolutions de  $\tau_{PL}$  en fonction de l'excès de Si et à différentes  $T_r$  pour les séries B, C et D sont présentées sur les figures IV.16 (a), (b) et (c). Les mesures ont été effectuées avec une longueur d'onde d'excitation  $\lambda = 476 \text{ nm}$  et un flux  $\Phi = 3 \times 10^{17} \text{ ph} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Dans un premier temps, on remarque que la durée de vie de l'émission à  $1,54 \mu\text{m}$ ,  $\tau_{PL}$ , pour les échantillons non recuits des trois séries varie entre 2 ms et 6 ms. En comparaison avec les valeurs correspondantes pour les échantillons de la série A<sub>i</sub> contenant des excès similaires de Si, les valeurs  $\tau_{PL}$  des présentes séries reflètent un environnement meilleur des ions Er. L'amélioration de la qualité de la matrice par la guérison des défauts non radiatifs après recuit à différentes  $T_r$  est démontrée par l'augmentation progressive de  $\tau_{PL}$  pour toutes les séries et pour tous les excès de Si. On note ainsi :

- Pour la série B (Figure IV.16 (a)), une variation de  $\tau_{PL}$  entre 3 et 9 ms
- Pour la série C (Figure IV.16 (b)), une variation de  $\tau_{PL}$  entre 4 et 9 ms

- Pour la série D (Figure IV.16 (c)), une variation de  $\tau_{PL}$  entre 3,8 et 8 ms

Rappelons que les valeurs de  $\tau_{PL}$  sont obtenues par une simulation du déclin d'  $I_{PL}^{Er}$  avec une simple exponentielle. La figure IV.16 (d) présente un comportement exponentiel typique du déclin en question.



Figures

IV.16 : (a) et (b) Evolutions de  $\tau_{PL}$  à 1,54  $\mu m$  en

fonction de l'excès de Si pour les échantillons non recuits et recuits des séries B et C. (c) Evolution de  $\tau_{PL}$  à 1,54  $\mu m$  en fonction de la pression du plasma et de l'excès de Si pour les échantillons non recuits et recuits de la série D. Le flux des photons incidents sur l'échantillon est de  $3 \times 10^{17} ph \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$ . (d)  $I_{PL}^{Er}$  en échelle semi-logarithmique en fonction de la durée du déclin d'un échantillon de la série C.

L'évolution des valeurs de  $\tau_{PL}$  pour les différentes séries est cohérente avec celle du doublet de bandes  $LO_4 - TO_4$  dans les spectres FTIR, montrés et analysés au chapitre 3 (§ III.3.2.A.5). Ce doublet reflète, en effet, le degré de désordre dans la matrice, et il apparaît



bien plus important pour les films de la série A<sub>2</sub> ( $DP_{SiO_2}^{RF} = 7,4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) que pour les séries C ( $DP_{SiO_2}^{RF} = 8,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Un doublet également plus faible a été aussi observé pour les séries B et D. Ceci implique une diminution de la quantité de défauts, favorisant ainsi les recombinaisons des excitons par les voies radiatives et donc augmentation de la durée de vie.

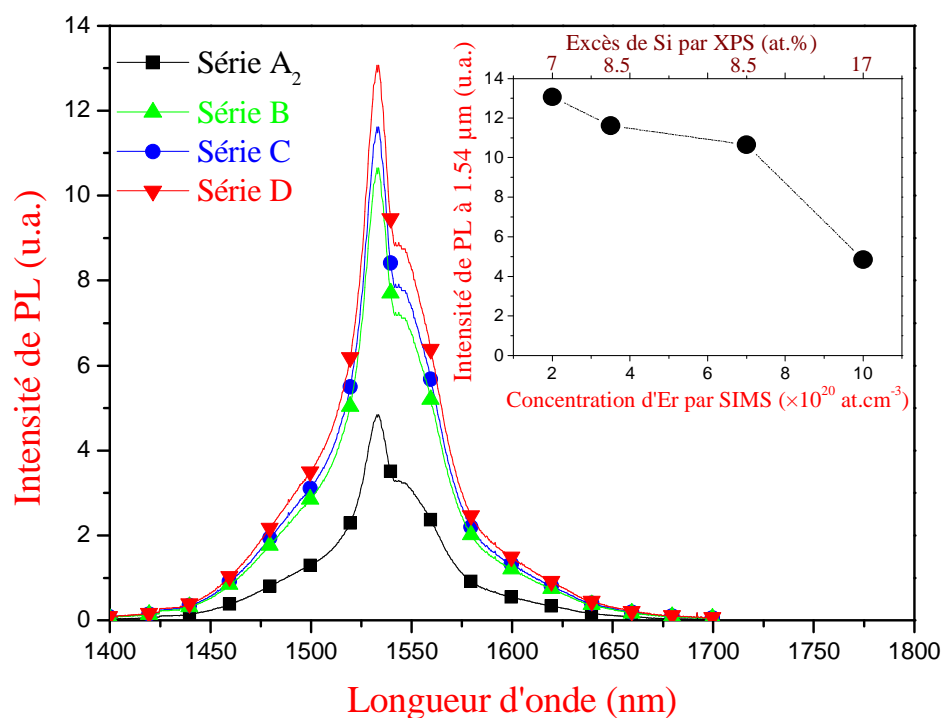
#### **IV.4.3 Effet de la concentration d’Er sur son émission pour les Séries A<sub>2</sub>, B, C et D**

Dans ce paragraphe nous allons décrire et commenter l’influence de la concentration en ions Er<sup>3+</sup> sur l’intensité d’émission à 1,54 μm. La figure IV.17 regroupe les spectres de PL du meilleur échantillon de chaque série, c’est-à-dire pour quatre concentrations en Er différentes.

Les valeurs obtenues par SIMS sont :

1. Série A<sub>2</sub> : [Er] =  $1 \times 10^{21} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$ , [Si]<sub>Excès</sub> = 13 at.%.
2. Série B : [Er] =  $7 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$ , [Si]<sub>Excès</sub> = 8,5 at.%.
3. Série C : [Er] =  $3,5 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$ , [Si]<sub>Excès</sub> = 8,5 at.%.
4. Série D : [Er] =  $2 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$ , [Si]<sub>Excès</sub> = 7 at.%.

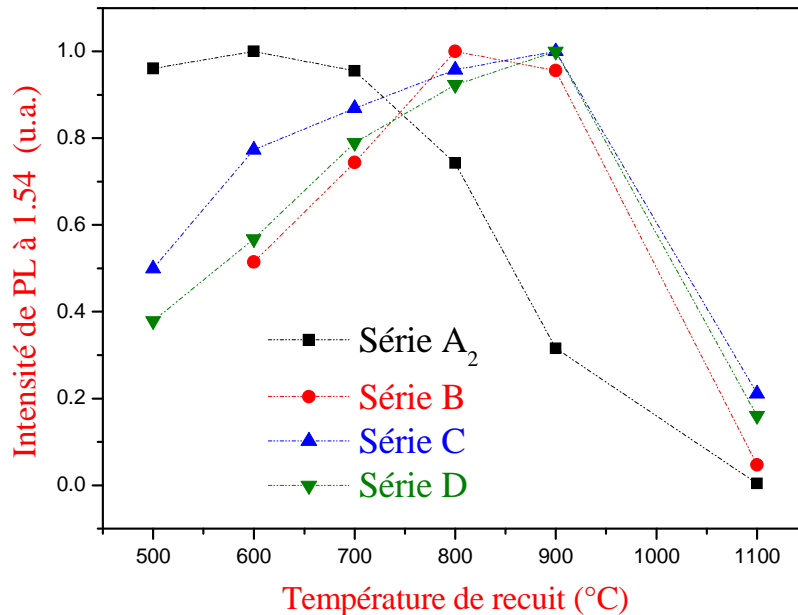
Le maximum de PL à 1,54 μm diminue avec l’augmentation de la concentration en ions Er et aussi avec celle du Si en excès, comme montré dans l’encart de la figure IV.17. La chute d’intensité de PL est d’un facteur 3 entre le moins dopé en Er et le plus fortement dopé en Er, lesquels contiennent le plus et le moins d’excès de Si, respectivement. Un tel comportement aurait deux origines qui contribuent toutes les deux, et à des degrés divers, à la diminution d’ $I_{PL}^{Er}$ . Il y a, d’une part, les effets nuisibles liés à la concentration d’Er [32,33], tels que la formation d’agrégats d’Er, les phénomènes de CUC et de concentration quenching qui s’accroissent lorsque la concentration d’Er augmente. D’autre part, le fort excès de Si, comme dans la série A<sub>2</sub>, induit la formation de Ngs-Si de grande taille à des  $T_f$  pas trop élevées, au détriment de leur couplage avec les ions rares, comme déjà évoqué. Ceci explique l’obtention d’une intensité optimale pour le plus faible excès en Si et la plus faible concentration en ions Er.



**Figure IV.17 :** Spectres de  $I_{PL}^{Er}$  pour les quatre meilleurs échantillons des séries indiquées. En encart, les  $I_{PL}^{Er}$  de chaque échantillon à 1,54 µm en fonction de la concentration d'Er obtenue par mesures SIMS, et l'excès de Si obtenu par mesures XPS.

L'effet de la concentration d'Er sur l'intensité émise dépend aussi de la température de recuit. Cette dépendance est montrée dans la figure IV.18 et confirme la tendance montrée dans une de nos récentes publications [34]. On constate que la  $T_r$  optimale se déplace vers les hautes températures lorsque la concentration en ions Er diminue. En effet, cette  $T_r$  optimale passe de 600°C pour le meilleur échantillon de la série A<sub>2</sub> ( $\sim 10^{21}$  Er/cm<sup>3</sup>) à 800°C pour le meilleur de la série B ( $7 \times 10^{20}$  Er/cm<sup>3</sup>), puis à 900°C pour les deux meilleurs des deux séries B et D. Rappelons que ces deux derniers sont modérément dopés avec de l'Er ( $3,5 \times 10^{20}$  Er/cm<sup>3</sup> et  $2 \times 10^{20}$  Er/cm<sup>3</sup>, respectivement). Ce comportement pourrait s'expliquer principalement par la diffusion et la ségrégation d'ions Er qui surviennent à une température d'autant plus basse que la concentration d'Er est élevée. Ceci conduit à la décroissance observée de l'émission à 1,54 µm ( $I_{PL}^{Er}$ ) lorsque  $T_r$  excède 600°C pour les concentrations élevées en Er des échantillons de la série A<sub>2</sub>, alors que  $I_{PL}^{Er}$  ne commence à fléchir qu'après recuit à  $T_r > 900^\circ\text{C}$  pour les séries modérément dopées ( $2-3,5 \times 10^{20}$  Er/cm<sup>3</sup>). Une observation similaire de la dépendance

de  $T_r$  vis-à-vis de la concentration en ions Er a été reportée et expliquée de façon analogue dans la Réf.15



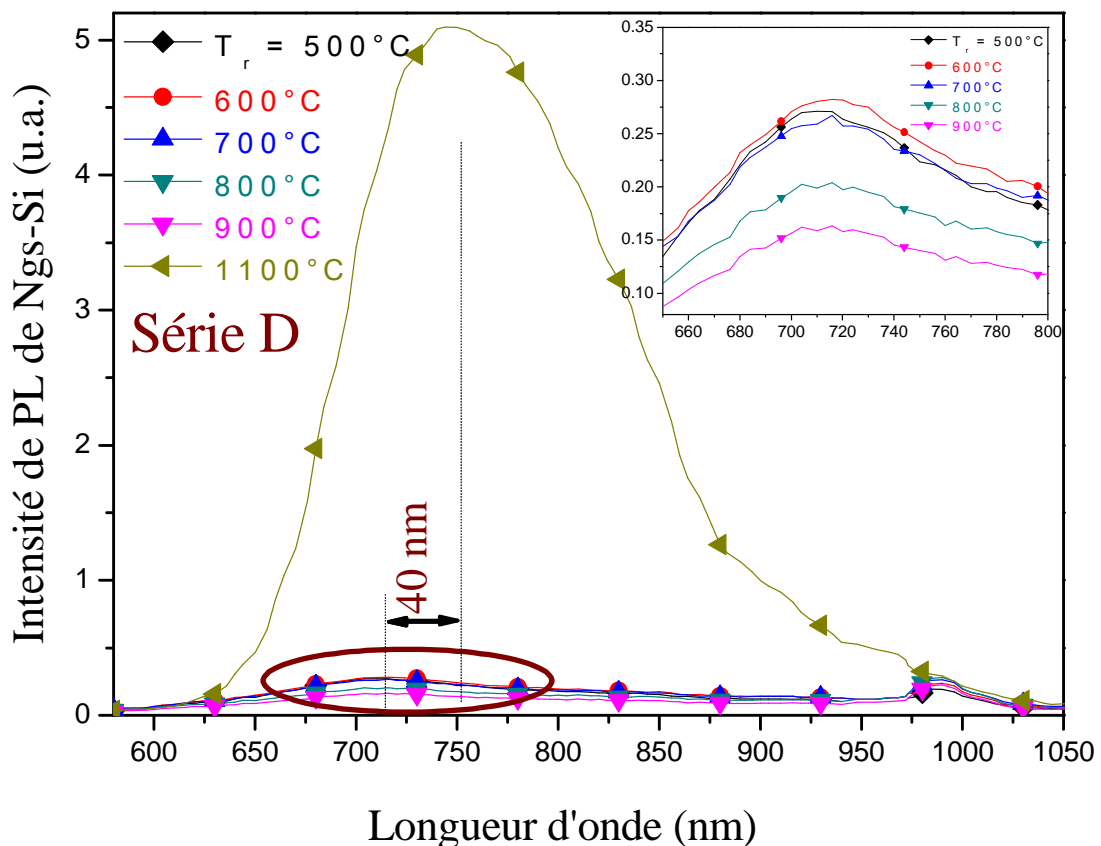
**Figure IV.18:**  $I_{PL}^{Er}$  à 1,54 μm en fonction de  $T_r$  pour les meilleurs échantillons de séries A<sub>2</sub>, B, C et D.

## IV.5 Emission des Ngs-Si dans le visible

L'émission des Ngs-Si a également été examinée dans cette étude pour des échantillons de chaque série. Les spectres d'émission des Ngs-Si dans le visible nous permettent d'éclairer leur rôle dans l'excitation et l'émission de l'Er. Nous n'allons pas présenter une étude détaillée de l'émission des sensibilisateurs à base de Si, mais plutôt décrire quelques résultats pertinents sur le double rôle d'émetteur/sensibilisateur des Ngs-Si. La figure IV.19 présente quelques spectres type d'émission des Ngs-Si dans la gamme 550 nm – 1050 nm pour le meilleur échantillon de la série D recuit aux  $T_r$  indiquées. L'excitation est assurée par un faisceau de longueur d'onde  $\lambda = 476$  nm et un flux de photons  $\Phi = 8 \times 10^{18}$  ph·s<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> (c'est-à-dire dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour étudier l'émission de l'Er de cette série d'échantillons). On remarque que la plus faible intensité est enregistrée après un recuit à 900°C. Or, nous avons montré dans le paragraphe 4.4, qu'à cette température de recuit, un maximum d'intensité d'émission à 1,54 μm a été enregistré à partir des ions Er<sup>3+</sup>. Cette faible intensité des Ngs-Si peut donc s'expliquer, outre la présence de défauts non radiatifs, par le transfert d'énergie efficace vers les ions Er à partir de ces Ngs-Si. L'émission

de Ngs-Si est légèrement plus élevée après un recuit à 500, 600, 700 et 800°C (encart Fig. IV.19) mais reste néanmoins faible et comparable à celle enregistrée pour l'échantillon recuit à 900°C. L'émission intense dans le visible n'apparaît qu'après un recuit à 1100°C lorsque, d'une part, les défauts non radiatifs sont efficacement guéris et, d'autre part, la cristallisation des Ngs-Si est amorcée [28,35]. Cependant, après recuit à 1100°C, l'émission des ions  $\text{Er}^{3+}$  chute fortement, comme montré dans le paragraphe 4.3.b. Les émissions de Ngs-Si sont contrebalancées par celles des ions Er, comme déjà observées et reportées dans maintes études [20,36-38] soulignant le rôle sensibilisateur du Ng-Si qui transfère son énergie aux ions Er voisins, au lieu d'une émission dans le visible. On note, de plus, un décalage du maximum d'intensité de 40 nm qui est attribué à la croissance de la taille des Ngs-Si [20,38].

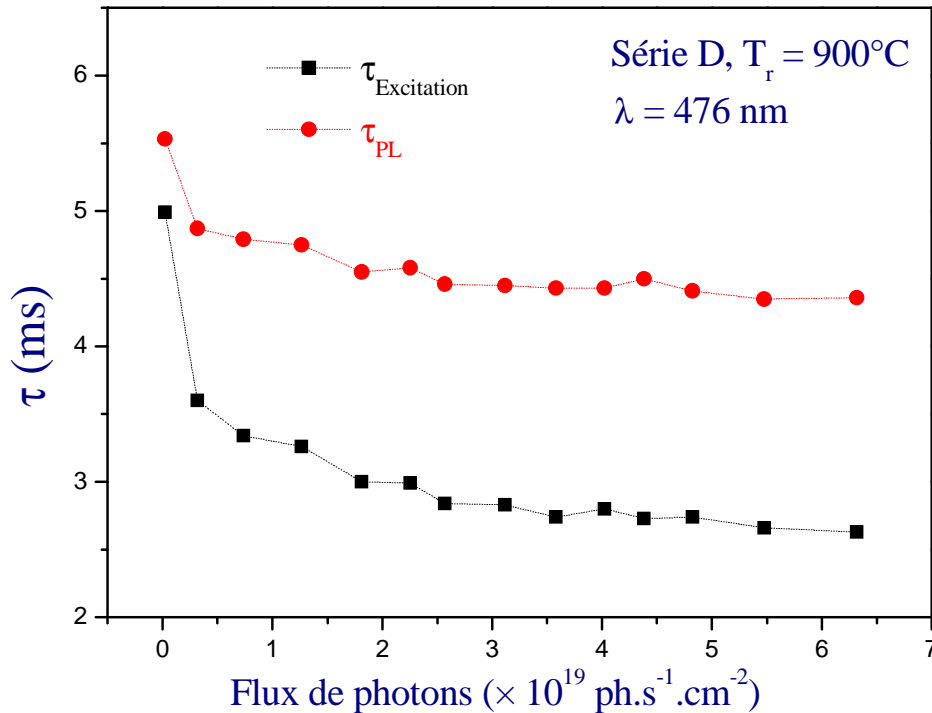
Sur ces spectres, nous observons aussi un pic autour de 980 nm, cette émission correspond à la transition du deuxième niveau excité de l' $\text{Er}^{3+}$  vers son niveau fondamental ( ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ). Ce signal disparaît après un recuit à 1100°C.



**Figure IV.19 :** Spectre typique de PL des Ngs-Si dans le visible pour un échantillon de la série D recuit aux  $T_s$  indiquées.  $\lambda = 476 \text{ nm}$  et  $\Phi = 8 \times 10^{18} \text{ ph} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

#### IV.6 Variation de la durée de vie de l'émission à 1,54 $\mu\text{m}$ avec le flux $\Phi$ . Détermination de la section efficace d'excitation *effective* de l'ion $\text{Er}^{3+}$ .

Dans cette section, nous analysons la variation de  $\tau_{\text{montée}}$  et  $\tau_{\text{PL}}$  (ou  $\tau_{\text{déclin}}$ ) en fonction du flux de photons à 476 nm (non résonante), dans le but de déduire la section efficace d'excitation *effective* de l'Er  $\sigma_{\text{exc}}$  à 1,54  $\mu\text{m}$ . La figure IV.20 révèle une décroissance de  $\tau_{\text{montée}}$  et  $\tau_{\text{PL}}$  en fonction du flux  $\Phi$  de photons d'excitation. Ce comportement est lié principalement au phénomène de coopérative up-conversion (CUC), lors duquel un ion Er se désexcite au profit d'un autre ion proche se trouvant également dans un état excité [5,39].



**Figure IV.20 :** Evolution typique de  $\tau_{\text{montée}}$  et  $\tau_{\text{PL}}$  de l'Er à 1,54  $\mu\text{m}$  en fonction du flux de photons ( $\lambda = 476 \text{ nm}$ ), et à la température ambiante d'un échantillon de la série D recuit à 900°C. En encart, la variation de la section efficace d'absorption de l'Er correspondante aux valeurs du temps de vie.

Pour mieux cerner l'influence du CUC sur  $\tau_{\text{PL}}$ , on établit l'équation de population du deuxième niveau excité de l'Er,  $N_2$  :

$$\frac{dN_2}{dt} = \sigma_{\text{exc}} N_1 \Phi - \frac{N_2}{\tau_2} - C_{\text{up}} N_2^2 \quad \text{IV.1}$$

Où,  $\sigma_{exc}$  est la section efficace *effective* d'excitation de l'Er,  $N$  représente sa population au niveau fondamental,  $N_1$  la population du premier état excité,  $\tau_2$  le temps de vie du deuxième niveau excité, et  $C_{up}$  est le coefficient de CUC. Dans cette approximation le quatrième niveau excité de l'Er,  $^4F_{9/2}$ , est supposé se peupler par le CUC [29]. Dans le cas où le flux d'excitation est coupé ( $\Phi = 0 \text{ ph.s}^{-1}.\text{cm}^{-3}$ ), l'équation IV.1 devient :

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -\frac{N(t)}{\tau_2} - C_{up} N_2^2(t) \quad \text{IV.2}$$

Après un calcul analytique, on obtient la relation donnant  $N_2(t)$  :

$$\frac{N_2(t)}{N_2(0)} = \frac{e^{-t/\tau_2}}{1 + C_{up} \tau_2 N_2(0) \left[ 1 - e^{-t/\tau_2} \right]} \quad \text{IV.3}$$

$\tau_{PL}$  est défini alors comme la valeur de l'intégrale de l'éq. III.5 dans l'intervalle du temps  $[0, \infty[$  :

$$\tau_{PL}(\varphi) = \int_0^\infty \frac{N_2(t)}{N_2(0)} dt = \frac{\ln \left[ 1 + N_2(0) \tau_2 C_{up} \right]}{N_2(0) C_{up}} \quad \text{IV.4}$$

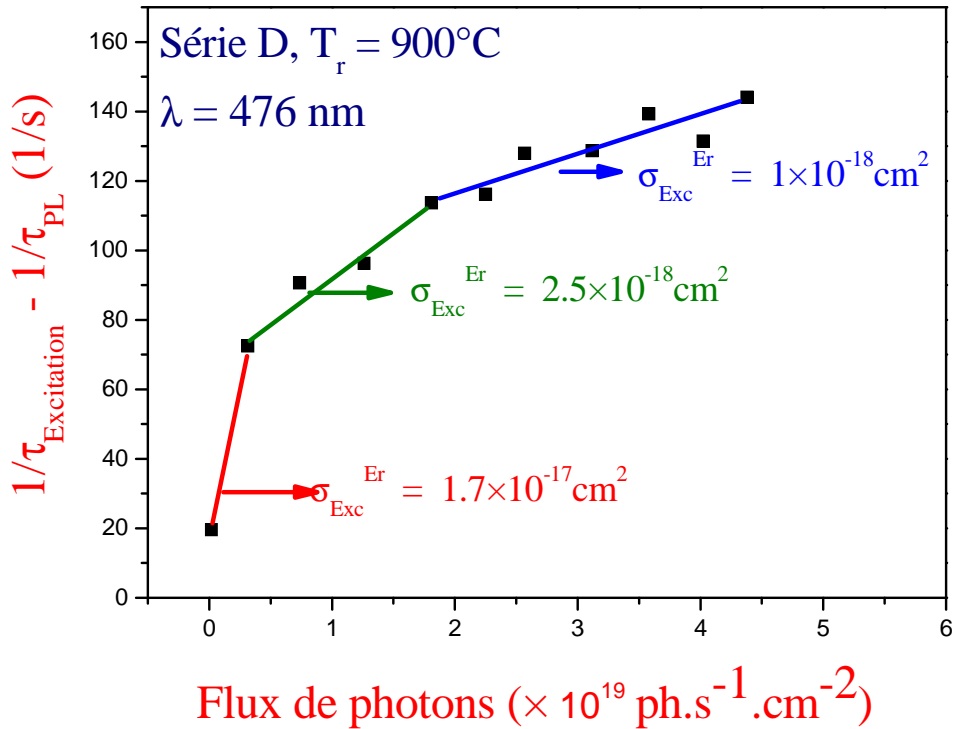
L'équation IV.4 permet d'expliquer la décroissance de  $\tau_{PL}$  comme une conséquence de l'augmentation du CUC.

Cependant, à partir des valeurs  $\tau_{montée}$  et  $\tau_{PL}$  mesurées à chaque flux, il est possible de calculer la valeur de  $\sigma_{exc}$  de l'Er à  $1,54 \mu\text{m}$ , en utilisant l'expression d'un système à deux niveaux, et à faible flux ( $10^{16}$ - $10^{18} \text{ ph.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ), liant  $\tau_{montée}$ ,  $\tau_{PL}$ ,  $\Phi$  et  $\sigma_{exc}$  :

$$\frac{1}{\tau_{montée}} - \frac{1}{\tau_{PL}} = \sigma_{exc} \Phi \quad \text{IV.5}$$

L'évolution des valeurs de  $\sigma_{exc}$  de l'Er à  $1,54 \mu\text{m}$  est montrée pour trois domaines sur la figure IV.21 reportant le tracé de l'éq. IV.5 pour un échantillon de la série D recuit à  $900^\circ\text{C}$ . Pour les faibles  $\Phi$ ,  $\sigma_{exc}$  est égale à  $1,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ , puis diminue pour des flux plus forts jusqu'à une valeur de  $1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ . On note que l'équation IV.5 n'est pas valable à fort flux, car elle ne tient pas compte du phénomène de CUC responsable de cette diminution de  $\sigma_{exc}$ .

Le même comportement a été enregistré pour les meilleurs échantillons des séries B et C avec des valeurs de  $\sigma_{exc}$  proches. Pour les séries A<sub>i</sub> le calcul de  $\sigma_{exc}$  de l'Er a été limité par le faible temps de vie.

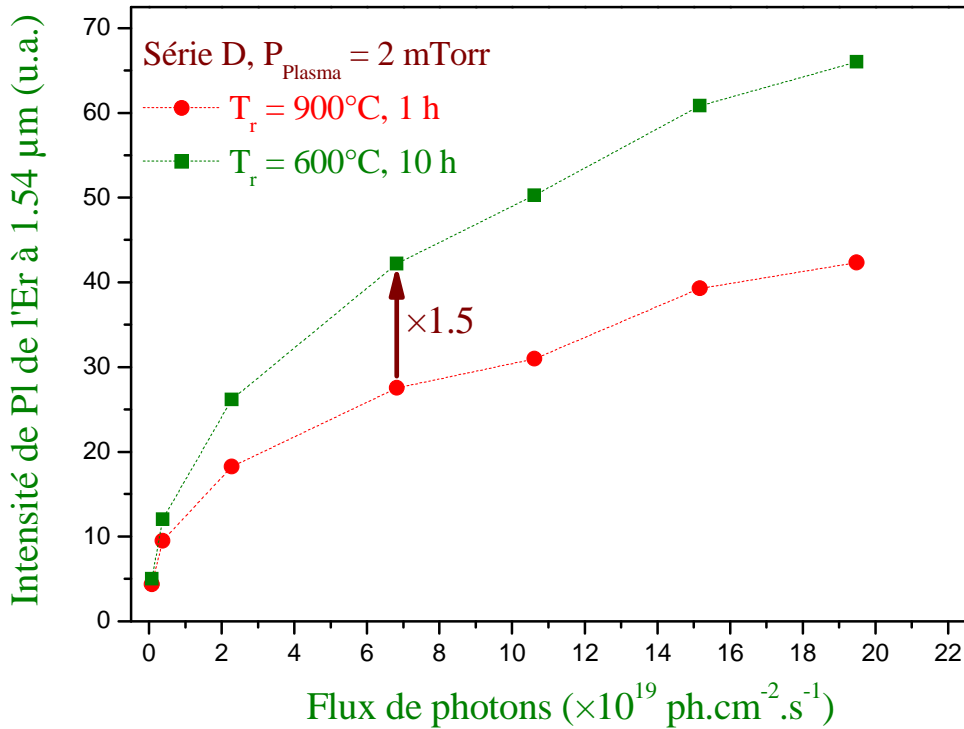


**Figure IV.21 :**  $\sigma_{\text{Exc}}$  de l'Er à  $1,54 \mu\text{m}$  obtenue par une modélisation linéaire des valeurs expérimentales de  $1/\tau_{\text{montée}} - 1/\tau_{\text{PL}}$  en fonction du  $\Phi$  à  $476 \text{ nm}$ . Pour un échantillon de la série D recuit à  $900^\circ\text{C}$ .

## IV.7 Recuit dans une nouvelle condition

Pendant cette étude, une autre condition de recuit a été examinée afin d'améliorer les propriétés du matériau. En effet, la meilleure  $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$  est obtenue à  $T_r = 900^\circ\text{C}$ , pendant une heure, pour l'échantillon contenant la plus faible concentration d'Er (Série D,  $P_{\text{Plasma}} = 2 \text{ mTorr}$ ). Une telle  $T_r$  mène à la formation de Ngs-Si de taille et de densité appropriées pour le couplage avec l'Er<sup>3+</sup>. Cependant, afin d'optimiser ce couplage, un recuit à  $T_r = 600^\circ\text{C}$  pendant 10 heures a été effectué sur quelques échantillons. Le but du recuit à basse température pendant une longue durée est de former à partir d'un excès donné en Si de très petits Ngs-Si avec une densité plus importante que celle obtenue avec le recuit à  $900^\circ\text{C}$ . Bien entendu ce recuit guérit «également les défauts, mais la forte densité de Ng-Si réduit la distance de séparation moyenne entre les Ngs-Si et les ions Er. Ceci devrait conduire à une augmentation de la fraction d'ions Er couplés. En effet, le recuit pendant 10 heures entraîne une guérison meilleure des défauts et augmentation de la densité des Ngs-Si. La distance moyenne Er – Si est aussi diminuée, comme attestée par l'augmentation de  $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$  (voir Fig IV. 22).

La figure IV.22 présente l'évolution de  $I_{PL}^{Er}$  à 1,54  $\mu\text{m}$  en fonction du flux  $\Phi$  à 476 nm, pour un échantillon recuit à 600°C pendant 10 heures, en comparaison avec le même échantillon recuit à 900°C pendant une heure.



**Figure IV.22 :** Différence entre les évolutions de  $I_{PL}^{Er}$  en fonction de  $\Phi$  à 476 nm, pour deux recuits différents d'un échantillon de la série D ( $P_{\text{Plasma}} = 2 \text{ mTorr}$ ).

Pour les deux échantillons,  $I_{PL}^{Er}$  augmente en fonction de  $\Phi$ , avec un écart qui devient important à fort  $\Phi$ . Ceci peut être expliqué par le fait que la  $\sigma_{exc}$  (effective) de l'Er est plus faible lorsque la taille des Ngs-Si est plus grande (c'est le cas pour le recuit d'une heure à 900°C) et elle est plus élevée lorsque la taille est plus petite (c'est le cas pour le recuit à 600°C-10 heures), [40,41]. On note qu'à  $\Phi = 7 \times 10^{19} \text{ ph} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  qui est proche de celui utilisé pour la comparaison entre les  $I_{PL}^{Er}$  des différentes séries,  $I_{PL}^{Er}$  pour le recuit à 600°C pendant 10 heures est 1,5 fois plus élevée par rapport au recuit habituel à 900°C.



## Bilan

D'après l'étude des propriétés optiques des échantillons des séries B, C et D, on constate que :

1.  $I_{PL}^{Er}$  augmente avec la réduction de la concentration d'Er et/ou de l'excès de Si.
2. La meilleure  $I_{PL}^{Er}$  est obtenue pour un échantillon de la série D et est 2,7 fois plus élevée que celle enregistrée pour l'échantillon de la série A<sub>2</sub>.
3.  $\tau_{PL}$  est compris entre 3 ms et 9 ms quelque soit l'excès de Si et  $T_r$ .
4.  $\sigma_{exc}$  de l'Er à 1,54  $\mu\text{m}$  est de  $1,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  pour les valeurs de  $\Phi$  ( $2 \times 10^{17} - 3 \times 10^{18} \text{ ph.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).
5. Le recuit à basse température pendant 10 heures favorise l'émission des ions  $\text{Er}^{3+}$ .
6. Les meilleurs paramètres de dépôt et de recuit sont reportés dans le tableau IV.2.

Echantillon	$DP_{SiO_2}^{RF}$ (W.cm <sup>-2</sup> )	$DP_{Si}^{RF}$ (W.cm <sup>-2</sup> )	$DP_{Er_2O_3}^{RF}$ (W.cm <sup>-2</sup> )	$P_{\text{Plasma}}$ (mTorr)	$T_s$ (°C)	Recuit	
						$T_r$ (°C)	Durée (Heure)
C359	8,9	1,63	0,44	2	500	600	10

**Tableau IV.2:** Paramètres du meilleur échantillon (C359) de la série D.

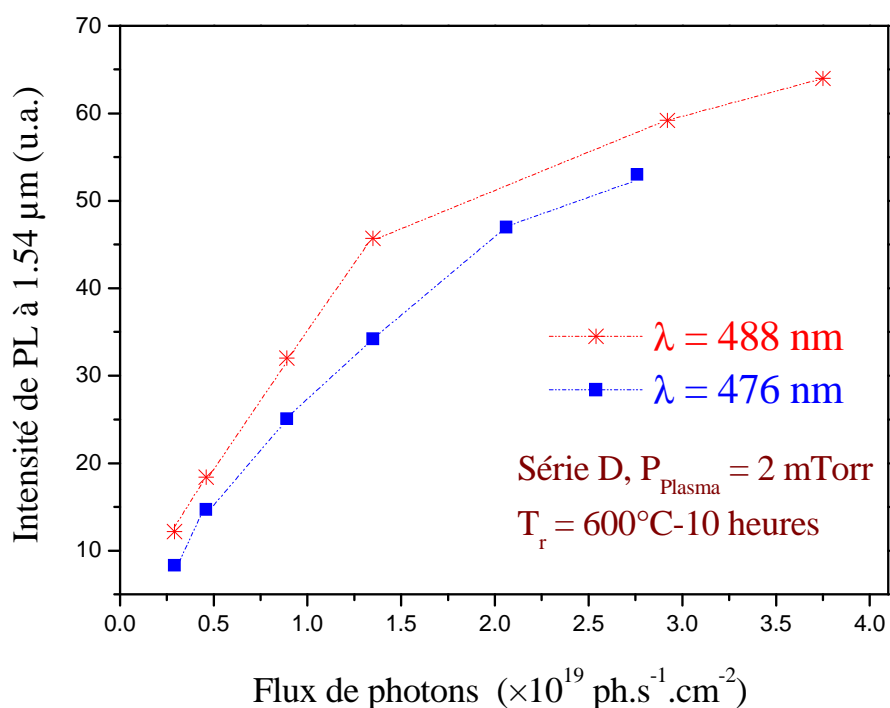
## IV.8 Excitation à résonance ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ )

La longueur d'onde résonante  $\lambda = 488 \text{ nm}$  a été également utilisée pour exciter nos échantillons dans deux situations:

- La nécessité d'atteindre des flux importants accessibles avec notre laser à 488 nm, la puissance du laser à 476 nm est bien plus faible.
- La nécessité d'exciter un nombre plus grand d'ions Er,

La figure IV.23 présente une évolution typique de  $I_{PL}^{Er}$  à 1,54  $\mu\text{m}$  en fonction du flux  $\Phi$  à 476 nm et à 488 nm, pour l'échantillon de la série D recuit à 600°C-10 heures (C359). On remarque que  $I_{PL}^{Er}$  est légèrement plus intense pour une excitation directe de l'Er ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) avec les flux considérés. Ceci est attribué au fait qu'à cette longueur d'onde, l'Er est excité directement via le faisceau incident et indirectement via le Ngs-Si, alors qu'à  $\lambda = 476 \text{ nm}$ , l'Er est indirectement excité via le Ngs-Si uniquement. On rajoute que dans cette gamme de flux

de photons la très grande majorité des ions Er sont excités via les Ngs-Si, vu que la différence entre les évolutions relatives aux excitations directe et indirecte est très faible.



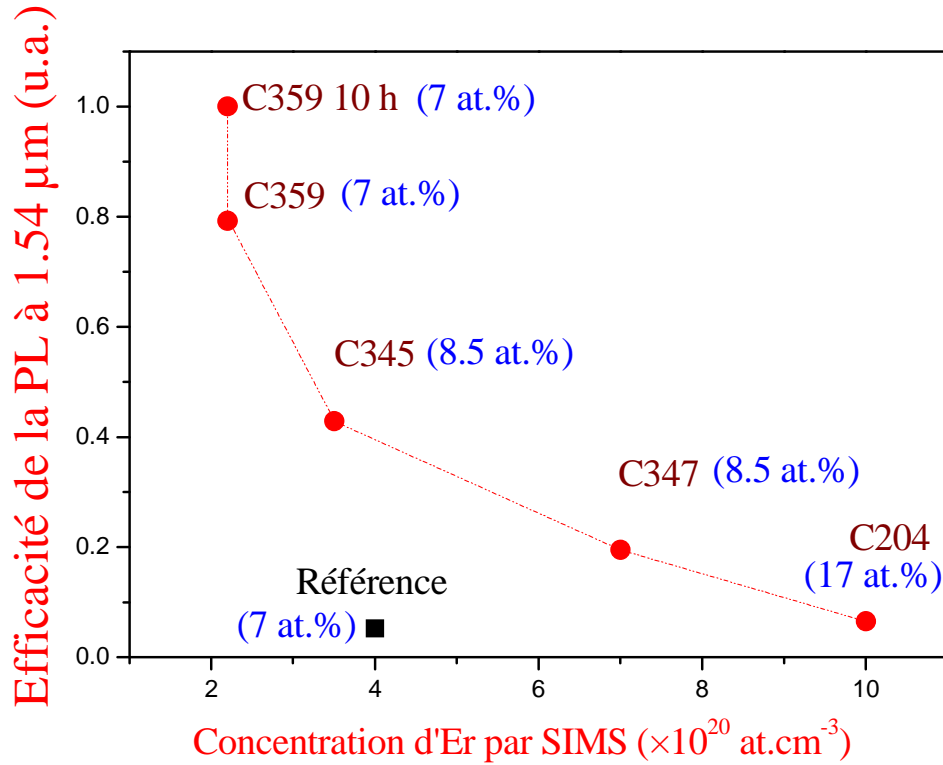
**Figure IV.23 :** Evolution typique de  $I_{PL}^{Er}$  à 1,54 µm en fonction de  $\Phi$  à 476 nm et à 488 nm, pour un échantillon de la série A<sub>1</sub> recuit à 800°C.

## IV.9 Fraction d'ions Er couplés aux Ngs-Si

Dans ce paragraphe nous allons évaluer la fraction d'ions  $\text{Er}^{3+}$  couplés aux Ngs-Si pour les meilleurs échantillons des séries A<sub>2</sub>, B, C et D, par comparaison avec l'échantillon de référence qui est mentionné dans le paragraphe 4.3.d. Nous rappelons que cet échantillon est fabriqué depuis quelques années au laboratoire par pulvérisation magnétron réactive d'une cible de silice surmontée des morceaux d' $\text{Er}^{3+}$ , et recuit à 900°C pendant 10 min [25,28,29]. Les mesures de couplage qui ont été effectuées sur cet échantillon par Garrido et al. [28] ont montré que seulement 1,7 % des ions Er ont été couplés aux Ngs-Si.

La figure IV.24 montre l'efficacité de la PL à 1,54 µm en fonction de la concentration d'Er [Er] pour les meilleurs échantillons des séries examinés. Les excès de Si correspondants, déterminés par XPS, sont également reportés sur l'axe supérieur des abscisses. On définit l'efficacité PL pour ces échantillons comme le rapport  $I_{PL}^{Er}/[\text{Er}]$  et sa décroissance est quasi exponentielle sur la Fig. IV. 22, lorsque [Er] augmente. Les  $I_{PL}^{Er}$  sont également comparées à

celle de la référence sur le tableau IV.3 qui reporte aussi les valeurs de quelques paramètres pertinents. La meilleure  $I_{PL}^{Er}$  est relative à l'échantillon C359 recuit à 600°C pendant 10 heures, qui contient le moindre excès de Si et la plus faible concentration d'ions  $Er^{3+}$ . Ceci reflète une forte fraction d' $Er^{3+}$  couplés comme estimée plus loin.



**Figure IV.24 :** Evolution de  $I_{PL}^{Er}$  pour les meilleurs échantillons des différentes séries en fonction de la concentration d'Er obtenues par SIMS, et l'excès de Si obtenus par XPS. L'échantillon de référence est présenté pour la comparaison.

Les paramètres reportés sur le Tableau IV.3 sont :  $T_r$ , [Er] par SIMS, excès de Si par XPS, indice de réfraction  $n$  par M-lines, alors que la section efficace effective,  $\sigma_{eff}$ , et le temps de vie d'émission,  $\tau_{decay}$ , sont calculés pour un flux de photons dans la gamme  $10^{17} - 10^{18}$  ph.cm $^{-2}$ .s $^{-1}$ . Les valeurs du temps de vie radiatif,  $\tau_{rad}$ , ont été déduites à partir de la Réf. 42 qui admet que  $\tau_{rad}$  est proportionnel à  $n^2$ , en raison des effets importants du champ local dans notre matériau nanocomposite [42]. Dans un travail antérieur [43], le taux du déclin a été trouvé plutôt croître avec  $n$  du milieu ambiant où seulement les variations du champ moyen (au lieu du champ local) sont prises en compte.

Echantillon	Recuit ( $T_r(^{\circ}\text{C})/t(\text{min})$ )	[Si] <sub>Excès</sub> (at.%)	[Er] (at.cm <sup>-3</sup> )	$\frac{I_{PL}^{\text{Echantillon}}}{I_{PL}^{\text{Référence}}}$	$n$	$\sigma_{\text{eff}}$ (cm <sup>2</sup> )	$\tau_{\text{rad}}$ (ms)	$\tau_{\text{decay}}$ (ms)
Référence	900/10	7	$4 \times 10^{20}$	1	1,520	$1 \times 10^{-17}$	9	4,5
C204	600/60	17,9	$\sim 10^{21}$	3,7	1,58	$8 \times 10^{-18}$	12	1,5
C347	800/60	8,5	$7 \times 10^{20}$	7	1,566	$9 \times 10^{-18}$	12	2,5
C345	900/60	8,5	$3,5 \times 10^{20}$	7,8	1,535	$1 \times 10^{-17}$	10	3,5
C359	900/60	7,1	$2,2 \times 10^{20}$	9	1,542	$1 \times 10^{-17}$	10	4,8
C359-10 h	600/600	7,1	$2,2 \times 10^{20}$	11,3	1,542	$1 \times 10^{-17}$	10	4,8

**Tableau IV.3 :** Caractéristiques des meilleurs échantillons des différentes séries. Les excès de Si ont été trouvés à partir des mesures XPS. Les concentrations d'Er<sup>3+</sup> ont été obtenues par les mesures SIMS.  $n$  est l'indice de réfraction,  $\tau_{\text{rad}}$  est le temps de vie radiatif, et  $\sigma_{\text{eff}}$  est la section efficace effective de l'Er<sup>3+</sup> à 1,54  $\mu\text{m}$ .

Le nombre d'ions Er excités via les Ngs-Si d'Er<sup>3+</sup> se calcule en utilisant la formule IV.6, dans laquelle l'intensité de PL est normalisée par rapport au volume excité.

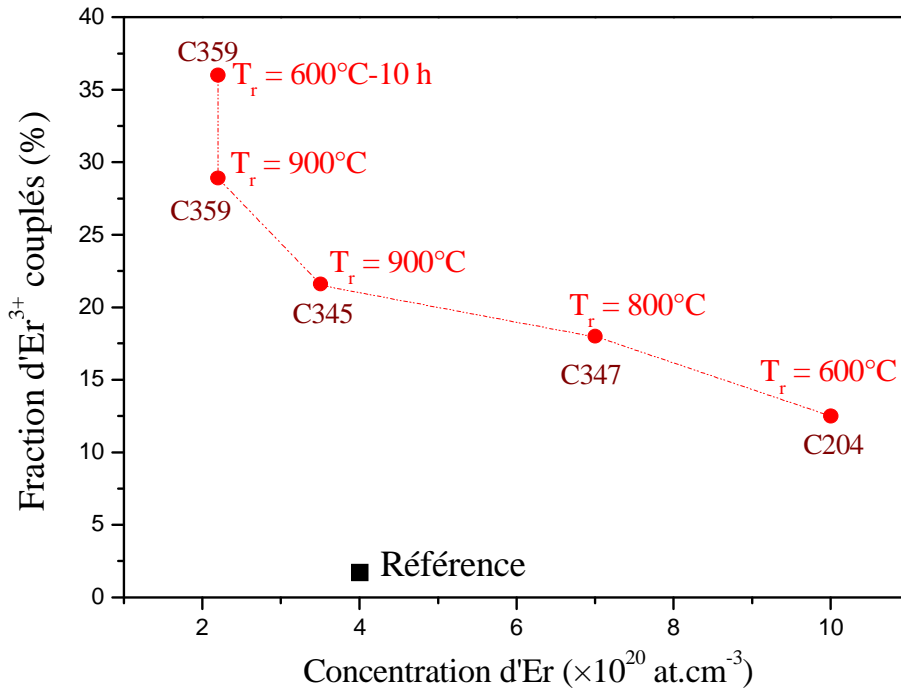
$$I_{PL} \approx \sigma_{\text{eff}} N_{\text{Er,c}} \phi \frac{\tau_{\text{dec}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (\text{IV.6})$$

Avec  $\phi$  est le flux de photon,  $N_{\text{Er,c}}$  est le nombre d'ions Er excités via les Ngs-Si.

Pour une excitation avec un flux de quelques  $10^{18}$  ph.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>,  $N_{\text{Er,c}}$  de la référence est autour  $6.8 \times 10^{18}$  at.cm<sup>-3</sup>, puisque seulement 1,7% des ions Er sont couplés [29]. rapport d'intensités entre chaque échantillon et la référence, on déduit la valeur de  $N_{\text{Er,c}}$  pour l'échantillon en question et par conséquent le pourcentage d'ions couplés.

L'évolution de la fraction d'Er<sup>3+</sup> couplés aux Ngs-Si déduite par cette méthode est montrée dans la figure IV.25 en fonction de la concentration d'ions Er<sup>3+</sup> pour les différents échantillons. On remarque une croissance significative de cette fraction lorsque la concentration d'Er<sup>3+</sup> diminue : elle est de 12,5% pour C204 ( $\sim 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup>) et croît jusqu'à 36% pour le C359-10h ( $2,2 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>). En effet, la forte concentration d'Er<sup>3+</sup> du C204 induit des effets préjudiciables tels que l'up-conversion, la concentration quenching, qui deviennent dominants pour des flux de photons supérieurs à celui utilisé dans cette étude. Ceci conduit donc à la réduction du gain optique comme établi dans la réf. 44. D'autre part, le fort excès de Si pour cet échantillon (13 at.%) introduit deux effets nuisibles tels que: (i) des

pertes dues à l'absorption des porteurs confinés (CCA) qui augmente avec l'excès de Si et la taille des Ngs-Si [30]; (ii) un accroissement de la densité de défauts dans la couche qui diminue le temps de vie (1,5-2 ms) [45].



**Figure IV.25 :** Evolution de la fraction d'Er couplés aux Ngs-Si pour les meilleurs échantillons de chaque série qui sont obtenus après un recuit aux  $T_r$  indiquées, en fonction de la concentration d'Er<sup>3+</sup>. Le flux de photon est de quelques  $10^{18}$  ph.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

D'autre part, lorsque la concentration diminue progressivement de  $\sim 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup> à  $7 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>, puis à  $3.5 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>, jusqu'à  $2.2 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup> pour les échantillons C347, C345, et C359, respectivement, la fraction d'ions Er couplés augmente de 12% à 18%, à 21.6%, à 28.9%, jusqu'à atteindre 36%, respectivement. Cette augmentation du couplage résulte de : (i) la réduction des phénomènes néfastes liés à la concentration d'Er (CUC, concentration quenching), (ii) la diminution concomitante de l'excès de Si dans la couche qui serait responsable de perte par CCA, l'amélioration de la matrice et de l'environnement de l'Er<sup>3+</sup> après le recuit à  $T_r$  élevée ou de longue durée  $T_r$  modérée (600°C) pour les échantillons faiblement dopés (C345 et C359).

Pendant, le couplage maximal est obtenu pour l'échantillon C359 qui contient la moindre quantité de Si, le moins dopé en Er<sup>3+</sup>, et qui est soumis à un recuit à  $T_r = 600^\circ\text{C}$  pendant 10 heures. L'effet d'un tel recuit a été discuté dans le paragraphe 4.7.

Ces fortes valeurs de fractions d'ions Er couplés n'ont jamais été reportées dans la littérature, et peuvent représenter une proportion élevée des ions Er optiquement actifs. Elles

sont très prometteuses, motrices pour la réalisation d'un gain optique dans une couche de silice contenant des Ngs-Si couplés aux ions Er.

## Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié le comportement de l'indice de réfraction et déterminé les épaisseurs des couches par deux techniques spectroscopiques : l'ellipsométrie et la M-lines. Les valeurs de  $n$  obtenues par les deux techniques ont été trouvées comparables, quelque soit l'excès de Si. Les valeurs de l'indice de réfraction sont parfaitement compatibles avec les montants d'excès de Si obtenu par FTIR correspondant aux densités de puissance RF appliquées à la cible de silicium ( $DP_{Si}^{RF}$ ).

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude des propriétés d'émission de l'Er à 1,54  $\mu\text{m}$  (intensité de PL, durée de vie, section efficace d'excitation effective de l'Er<sup>3+</sup>, et fraction d'ions Er couplés aux Ngs-Si). Après avoir mis en évidence le transfert d'énergie des Ngs-Si aux ions Er, nous avons examiné l'évolution de l'intensité de PL des échantillons fortement dopés en Er ( $10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup>) pour différentes températures de substrat (400-500°C). Nous avons observé une émission PL à 1,54  $\mu\text{m}$  des échantillons non recuits et excités avec une raie non résonante, indiquant ainsi la formation de sensibilisateurs lors du dépôt. Après recuit, cette intensité s'améliore et atteint un maximum après recuit à 600°C, avec une durée de vie correspondant est autour de l'ordre de 2 msec. Lorsque la teneur en Er est réduite à  $7 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>, puis à  $3.5 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup> jusqu'à  $2 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>, l'intensité PL est systématiquement augmentée et atteint un maximum pour l'échantillon le moins dopé après recuit à 900°C. La durée de vie correspondante est de 6 msec. Nous avons également déterminé la section efficace d'excitation *effective* des ions Er (cad via les Ngs-Si), trouvée égale à  $\sim 10^{-17}$  cm<sup>2</sup> pour des flux d'excitation compris entre  $2 \times 10^{17}$  ph.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> et  $3 \times 10^{18}$  ph.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Enfin, une estimation de la fraction des ions Er couplés aux Ngs-Si a été effectuée en comparant chaque échantillon à un échantillon référence pour lequel la fraction des ions Er couplés est connue. Pour le meilleur échantillon fortement dopé, la fraction des ions Er couplés a été estimée à environ 12,5 %, soit 7 fois plus élevée que celle de la référence. Cette fraction est apparue croître lorsque le dopage en Er est réduit et atteint quelque 36 % pour le meilleur échantillon de la série la moins dopée en Er ( $2 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>).

## Référence

- [1] S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau, and R. Rizk, *J. Appl. Phys.* **85**, 4032, (1999).
- [2] A.R. Forouhi and I. Bloomer, *Phys. Rev. B* **34**, 7018, (1986).
- [3] R.M.A. Azzam et N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam (1977).
- [4] R. Ulrich, and R. Torge, *Applied Optics*, **12**(12), 2901, 1973. R. T. Kersten. *Optica acta*, **22**, 503, (1975).
- [5] N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, C. García, P. Pellegrino, B. Garrido, C. Sada, G. Battaglin, F. Gourbilleau, , R. Rizk, and L. Pavesi, *Journal of Selected Topics in Quantum Confinement.* **12**, 1607 (2006).
- [6] L. Khomenkova, F. Gourbilleau, J. Cardin, O. Jambois, B. Garrido, and R. Rizk, *J. luminescence*, In press, Corrected proof, Available online 5 April 2009.
- [7] L. T. Canham, *Physica Status Solidi B* **190**, 9, (1995).
- [8] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, C.W. Pitt, and G. Rehm, *J. Appl. Phys.* **79**, 9291, (1996).
- [9] H. Przybylinska, W. Jantsch, Yu. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, G. Hendorfer, and A. Kozanecki, *Phys. Rev. B* **54**, 2(1996), 532.
- [10] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, M. Federighi, and C. W. Pitt, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, L319 (1994).
- [11] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, and K. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **71**, (1997), 1198.
- [12] C. E. Chryssou, A. J. Kenyon, T. S. Iwayama, C. W. Pitt, and D. E. Hole, *Appl. Phys. Lett.* **75**, N :14, (1999), 2011.
- [13] G. Franzó, V. Vinciguerra, and F. Priolo, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* **69**, 264 (2001).
- [14] P. G. Kik, M. L. Brongersma, and A. Polman et al *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2325 (2000).
- [15] K. Watanabe, M. Fujii, and S. Hayashi, *J. Appl. Phys.* **90**, 4761, (2001).
- [16] D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, and L. Dal Negro, *Phys. Rev. B* **67**, 245301 (2003).
- [17] F. Gourbilleau, C. Dufour, M. Levalois, J. Vicens, R. Rizk, C. Sada, F. Enrichi, and G. Battaglin, *J. Appl. Phys.* **94**, 3869, (2003).
- [18] H. Rinnert, G.W. Adeola, and M. Vergnat *J. Appl. Phys.* **105**, 036101, (2009).
- [19] O. Savchyn, F.R. Ruhge, P. Kik, R.M. Todi, K.R. Coffey, H. Nukala, and H. Heinrich, *Phys. Rev. B* **76**, 195419 (2007).
- [20] O. Savchyn, P. Kik, R.M. Todi, and K.R. Coffey, *Phys. Rev. B* **77**, 205438, (2008).
- [21] O. Savchyn, R.M. Todi, K.R. Coffey, and P.G. Kik *Appl. Phys. Lett.* **94**, 241115, (2009).
- [22] G. Franzo, S. Bonitelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iconna, and C. Bongiorno, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3871, (2003).
- [23] F. Gourbilleau, M. Levalois, C. Dufour, J. Vicens, and R. Rizk, *J. Appl. Phys.* **95**, 3717, (2004).
- [24] J.H. Jhe, J.H. Shin, K.J. Kim, and D.W. Moon, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4489, (2003).
- [25] F. Gourbilleau, R. Madelon, C. Dufour, and R. Rizk, *Opt. Mater.* **27**, 868, (2005).
- [26] ] H . Rinnert, M. Vergnat, and A. Burneau, *J. Appl. Phys.* **89**, 237, (2001).
- [27] G. Wora Adeola, H. Rinnert, P. Miska, and M. Vergnat, *J. Appl. Phys.* **102**, 053515 (2007).
- [28] F. Gourbilleau, C. Dufour, M. Levalois, J. Vicens, R. Rizk, C. Sada, F. Enrichi, and G. Bataglin, *J. Appl. Phys.* **94**, 3869, (2003).
- [29] B. Garrido, C. Garcia, S.-Y. Seo, P. Pellegrino, D. Navarro-Urrios, N. Daldosso, L. Pavesi, F. Gourbilleau and R. Rizk, *Phys. Rev. B* **76**, 245308 (2007).

- [30] N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, L. Pavesi, F. Gourbilleau, M. Carrada, R. Rizk, C. Garcia, P. Pellegrino, B. Garrido, and L. Cognolato, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 261103 (2005).
- [31] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux, and M. Vergnat, *J. Appl. Phys.* **100**, 123504, (2006).
- [32] F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona, and A. Irrera: *J. Appl. Phys.* **89**, 264 (2001).
- [33] P. G. Kik and A. Polman, *J. Appl. Phys.* **88**, 1992 (2000).
- [33] K. Hijazi, L. Khomenkova, J. Cardin, F. Gourbilleau and R. Rizk, *Physica E* **41**, 1067-1070, (2009).
- [35] S.M. Prokes and W.E. Carlos, *Phys. Rev. B*, **58**, 15632, (1998).
- [36] G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo, and F. Iacona, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2168 (2000).
- [37] G. Wora Adeola, H. Rinnert, P. Miska, and M. Vergnat, *J. Appl. Phys.* **102**, 053515, (2007).
- [38] M. Fujii, K. Lmakita, K. Watanabe, and S. Hayashi, *J. Appl. Phys.* **95**, 1, 272 (2004).
- [39] D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iconna, and L. D. Hegro, *Phys. Rev. B* **67**, 245301, (2003).
- [40] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. A. Moreno, J. R. Morante, L. Pavesi and M. Cazzanelli, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1595, (2003).
- [41] D. Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Künzner, and F. Koch, *Phys. Rev. B* **61**, 4485 (2000).
- [42] N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, L. Pavesi, C. Sada, F. Gourbilleau and R. Rizk, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 161901, (2006).
- [43] E. Snoeks, A. Lagendijk, and A. Polman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2459, (1995).
- [44] G.N. van den Hoven, E. Snoeks, A. Polman, C. Van Dam, J.W.M. van Uffelen, and M.K. Smit, *J. Appl. Phys.* **79**, 1258, (1996).
- [45] K. Hijazi, R. Rizk, J. Cardin, L. Khomenkova, and F. Gourbilleau, *J. Appl. Phys.* **106**, 024311, (2009).



# Chapitre V

## Applications optiques et électriques

### Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des dispositifs fabriqués à partir des meilleurs échantillons décrits précédemment. Il sera divisé en deux parties. La première concerne l'étude d'un amplificateur optique excité optiquement, alors que la deuxième porte sur l'optimisation et l'étude des mécanismes de conduction gouvernant l'émission de lumière dans le cas de diodes électroluminescentes. Ces études ont été réalisées par les partenaires impliqués dans le contrat européen LANCER. Les travaux de gravure des guides et les mesures préliminaires de guidage et des pertes ont été réalisés par l'équipe d'ORC (Optical Research Center) à Southampton (Grande Bretagne). Des mesures et analyses plus poussées des pertes et des gains internes ont été faites par l'équipe du 'Nanoscience Laboratory' de l'université de Trente (Italie). Dans la deuxième partie relative à l'excitation électrique, nous évoquerons la méthode de dépôt des électrodes via des masques appropriés, telle que mise en œuvre par l'équipe d'Electronic & Electrical Engineering' de l'University College London (UCL). Les échantillons traités à UCL sont ensuite envoyés au département d'électronique à l'université de Barcelone pour étudier les propriétés électriques telles que la conductivité, la permittivité et l'électroluminescence.

### V.A Excitation optique (Guide d'onde)

Nous rappelons que la fabrication du guide et les premiers tests ont été effectués par l'équipe d'ORC de l'Université de Southampton, alors que les mesures de pertes et d'amplifications ont été réalisées par l'équipe du Nanoscience Laboratory de l'Université de Trente (Italie).

## V.A.1 Structure d'un guide d'onde

Dans le cadre de LANCER, différentes structures de guides possibles (Rib loaded waveguide, Strip loaded waveguide, etc..), nécessitant ou pas des étapes laborieuses de gravure, ont été analysées par les deux équipes de Trente et de Southampton. Les dépôts de base pour la fabrication du guide d'onde est constitué de :

- Un substrat silicium sur lequel on a fait croître de la silice thermique, appelée gainage ou revêtement du bas (bottom cladding), dont l'épaisseur doit dépasser les 5  $\mu\text{m}$  pour éviter toute perte par fuite de la lumière confinée et en propagation.
- Une couche active de silice enrichie en silicium dopée Er (SES:Er) dont l'épaisseur devrait avoisiner 1,2-1,3  $\mu\text{m}$  en fonction de l'indice de réfraction (1,5-1,7)
- Une couche de silice déposée par pulvérisation magnétron sur la couche active d'épaisseur 1 $\mu\text{m}$  environ.

La configuration de l'ensemble est montrée schématiquement sur la Fig. V.1. Les deux couches de  $\text{SiO}_2$  prenant en sandwich la couche active ont pour fonction d'assurer le confinement de la lumière dans la couche active lors de sa propagation. Ce confinement est bien entendu d'autant plus important que le contraste d'indice est grand.

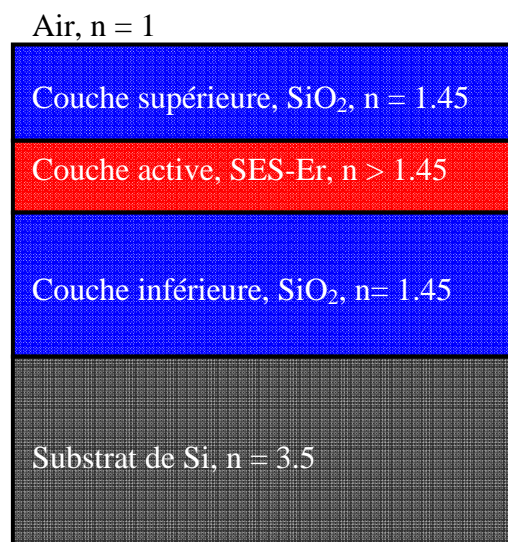


Figure V.1 : Structure typique d'un guide d'onde avant gravure.

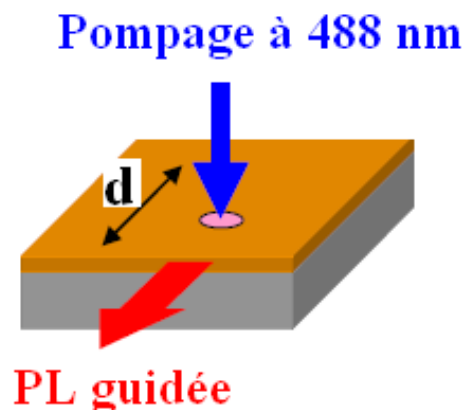
### V.A.1.1 Premières mesures de pertes optiques

Ces premières mesures ont concerné des guides plans (slab waveguide) obtenus par pulvérisation, comme décrit plus haut, avec ou sans revêtement supérieur (top cladding) en silice. La technique de mesure employée est le spot d'excitation déplacé (Shift Excitation Spot – SES) et sera décrite juste après. La technique SES a rendu possible une caractérisation optique préliminaire des couches avant tout 'process' du guide d'onde, dans le but de bien évaluer l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche. Le design adéquat des guides 2D, c'est à dire la géométrie ruban (rib-loaded) sera présentée plus bas avec toutes les études (simulations et mesures) qui s'y rattachent.

### V.A.1.2 Spot d'excitation déplacé (Shift excitation spot : SES)

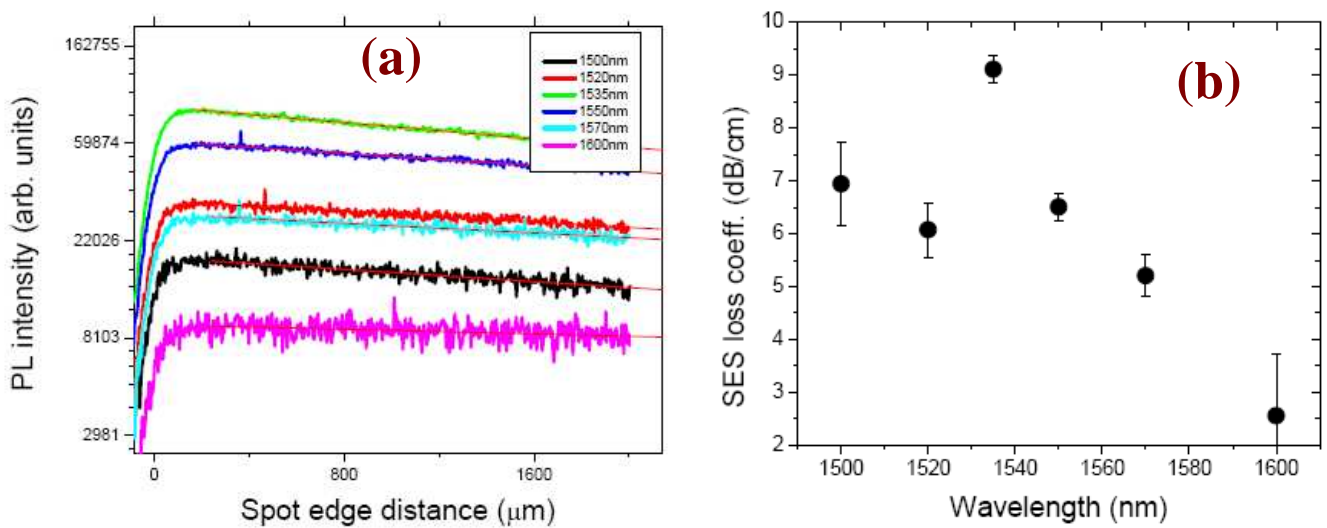
Cette expérience consiste à balayer la surface du guide plan par le spot d'excitation et à mesurer le signal de photoluminescence collecté au bord du guide à une distance  $d$  du spot (Figure V.2). Le spot d'excitation est fourni par la raie  $\lambda = 488$  nm d'un laser argon. Le signal à la sortie du guide est envoyé vers un monochromateur via une fibre optique, et est détecté à l'aide d'un photomultiplicateur. L'intensité du signal obtenue est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$I_{SES}(d) \approx e^{-\alpha_{abs} d}, \alpha_{abs} \text{ est le coefficient de perte d'absorption,} \quad (V.1)$$



**Figure V.2 :** Représentation schématique de l'expérience SES, dans laquelle l'excitation se fait à une distance variable  $d$ , par rapport au bord du guide.

La figure V.3 (a) montre les intensités de PL détectées aux longueurs d'onde indiquées, en fonction de  $d$ , et pour un flux de photons de  $10^{18}$  ph.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>. La diminution de l'intensité du signal de PL avec la distance  $d$  est une signature de la présence de pertes de propagation. Pour notre échantillon C344 ( $L = 2,5$  cm) le coefficient de perte déduit des mesures SES pour différentes  $\lambda$  de détection est reporté sur la figure V.3 (b). (C344 a été décrit au Chap. 3, paragraphe 3.1. Nous rappelons ses caractéristiques : 8,5 at% d'excès de Si,  $3,5 \times 10^{20}$  Er/cm<sup>3</sup>, épaisseur de 1,36  $\mu$ m, indice de réfraction 1,495 et durée de vie de l'émission à 1,54  $\mu$ m de 5,6 ms), Avec cette technique, le minimum de perte de propagation obtenu à 1600 nm est de 2,5 dB/cm. Cette valeur est à comparer à celle qui sera obtenue par la méthode dite de cut-back laquelle sera décrite plus loin lors de son utilisation pour les guides ruban. Sans grande anticipation, les pertes de propagation fournies par la méthode cut-back est de 3,1 dB/cm, donc supérieure à celle de SES. Cette dernière est limitée par la dispersion du signal dans le guide et considérée donc comme moins fiable. Elle reste néanmoins utile pour une estimation des pertes et juger de la qualité des couches déposées.



**Figure V.3 :** (a): Intensité de PL détectée aux  $\lambda$  indiquées en fonction de  $d$ . (b) : Coefficient de perte obtenu par SES en fonction de  $\lambda$ .

## V.A.2 Design et simulation du guide ruban

Des simulations ont été effectuées pour définir une gamme de paramètres permettant l'obtention de guides monomodes. Rappelons qu'une fois l'indice et l'épaisseur du guide plan optimisés obtenus, un travail spécifique de simulation a été fait pour chaque guide en vue de déterminer la géométrie optimale et le confinement modal.

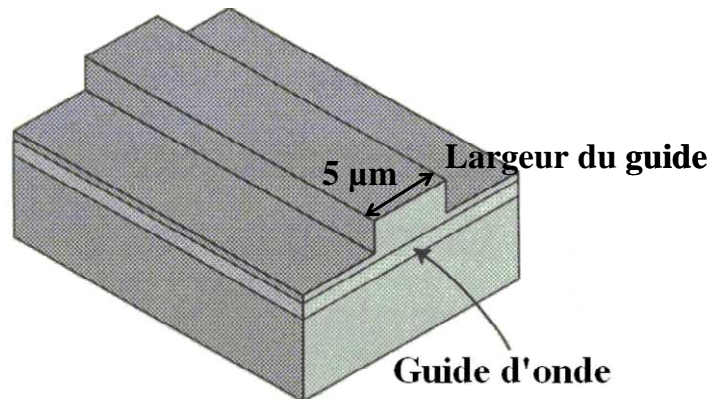
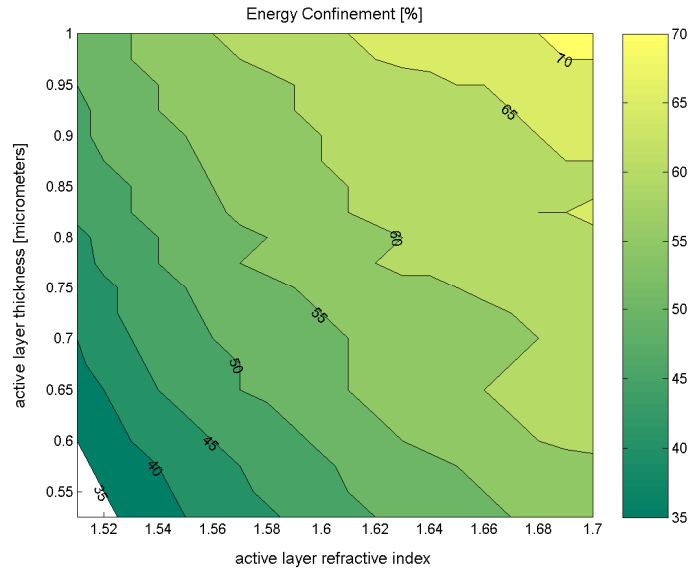


Figure V.4 : Guide d'onde ruban (rib-loaded waveguide).

La géométrie adoptée est celle du guide ruban schématisé dans la figure V.4. Trois étapes sont suivies dans les simulations. La première consiste à étudier l'énergie de confinement dans la couche active en fonction de son épaisseur et son indice de réfraction, en fixant les autres paramètres du guide d'onde. Lors de la seconde étape, des calculs ont été réalisés pour déterminer l'épaisseur minimale de la couche inférieure au-delà de laquelle le mode se propageant dans la couche active ne se transmettait dans le substrat de Si (pertes de fuite). La troisième et dernière étape a concerné l'étude du confinement latéral pour définir la largeur et la profondeur de gravure de la couche de silice supérieure.

### V.A.2.1 Le confinement vertical

L'énergie de confinement du mode optique a été calculée, pour des guides dont l'épaisseur de la couche active et son indice varient respectivement entre 0,5 et 1 µm et entre 1,5 et 1,7. Les épaisseurs des couches inférieure et supérieure sont fixées à 15 et 2 µm, respectivement. Le résultat des calculs présenté dans la figure V.5, révèle que l'énergie de confinement augmente avec l'épaisseur de la couche active selon son indice. Le facteur de confinement peut atteindre 0,7-0,85 en fonction de l'indice de réfraction.



**Figure V.5 :** Evolution typique du facteur d'énergie de confinement en fonction de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de la couche active.

### V.A.2.2 Pertes par fuites – Facteur de pénétration

Dans cette étape un calcul des pertes du signal a été effectué en fonction de l'épaisseur de la couche inférieure de SiO<sub>2</sub> (bottom cladding), en fixant les paramètres de la couche active. Ces pertes résultent de la pénétration du signal dans le substrat. Le facteur de pénétration,  $FP$ , est défini comme le rapport entre la distance de pénétration et l'épaisseur de la couche inférieure :

$$FP = \frac{d_{Pénétration}}{e_{couche\ inf\ érieure}} \quad (V.1)$$

$FP$  représente la profondeur jusqu'à laquelle le mode guidé devient réduit d'une dizaine de pourcent de sa valeur maximale. Dans ce calcul, les pertes par fuites ont été considérées comme négligeables pour une valeur de  $d_{pénétration}$  représentant le tiers de  $d_{couche\ inférieure}$ , i.e. pour un  $FP < 0.33$ .

La figure V.6 montre le comportement de  $FP$  en fonction de  $d_{couche\ inférieure}$ , pour différents indices et épaisseurs de la couche active. Il est clair qu'à partir de cette évolution, le  $FP$  devient inférieur à 0,33 pour des épaisseurs supérieures à 8  $\mu\text{m}$ .

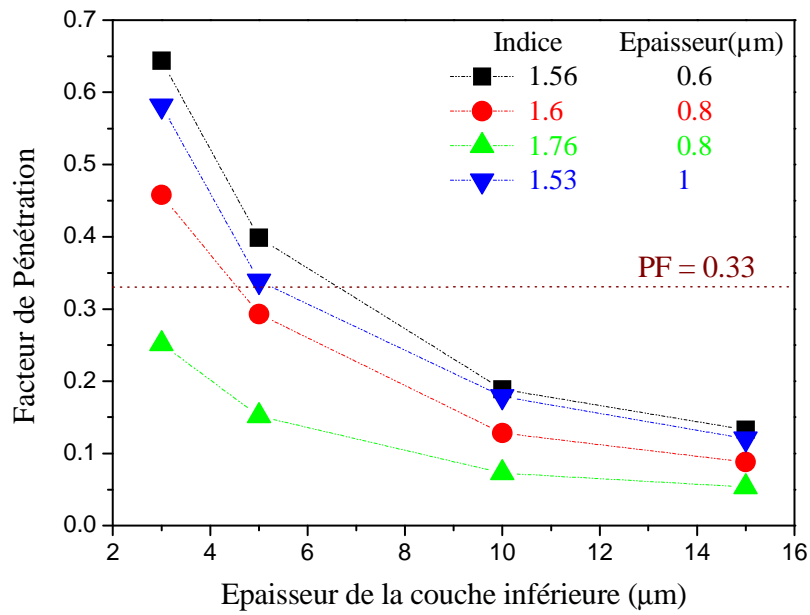


Figure V.6 : Evolution de FP en fonction de  $d_{couche\ inférieure}$  pour différents indices et épaisseurs de la couche active.

### V.A.2.3 Le confinement latéral

Il s'agit de la largeur du guide d'onde. En effet, la géométrie du guide a été simulée selon les caractéristiques épaisseur-indice de la couche active. Par exemple, pour une couche active d'épaisseur 1 μm et d'indice 1,53, une gravure entre 0,4 μm et 0,7 μm favorise une propagation monomodale (Figure V.7). Pour une gravure de 0,9 μm (90 % de l'épaisseur de la couche supérieure), la propagation des deux modes est observée.

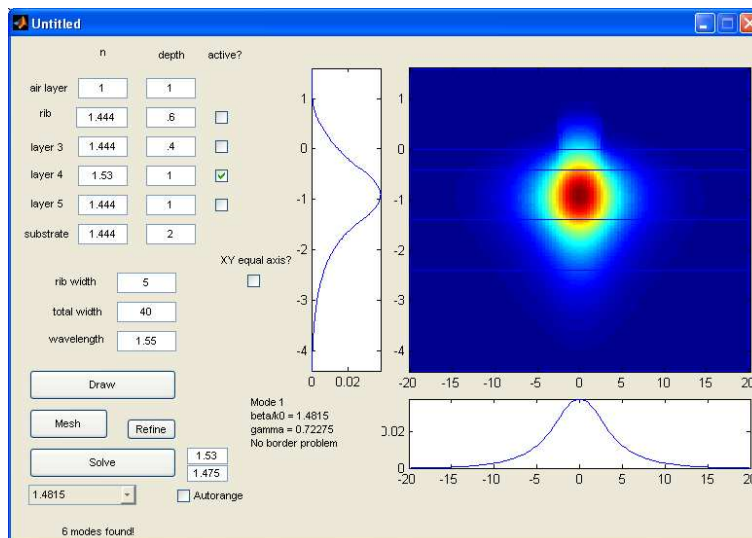
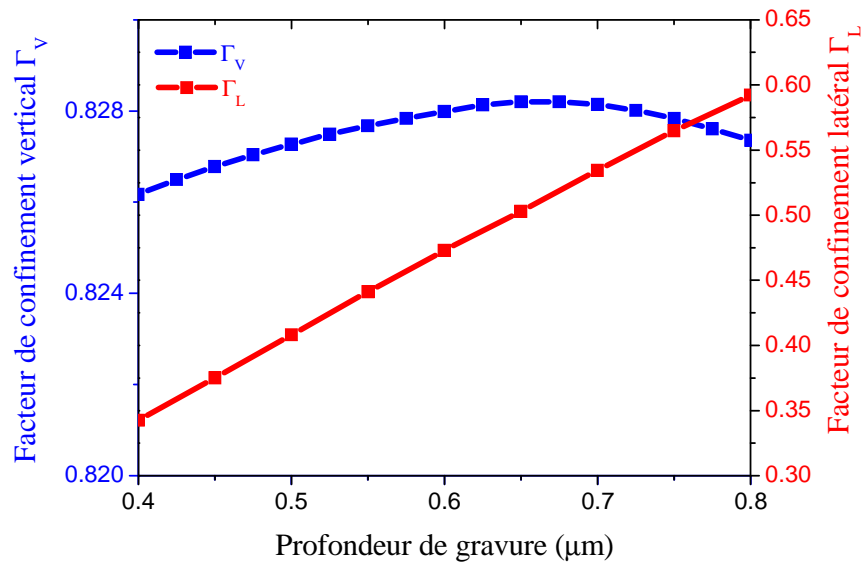


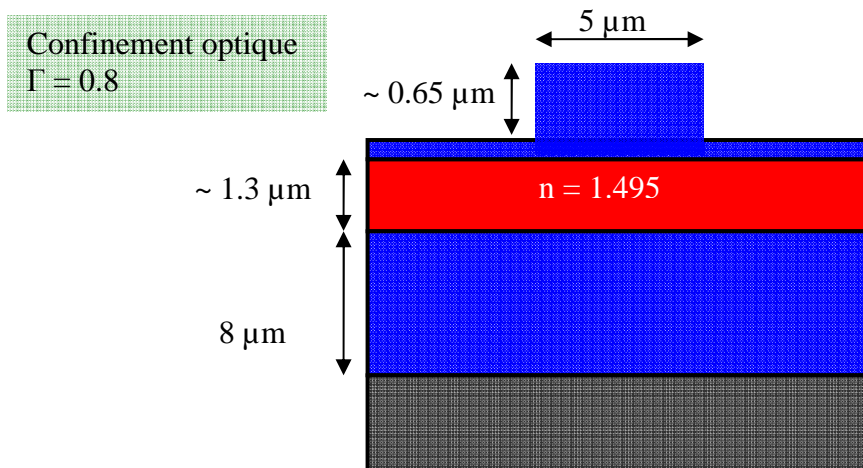
Figure V.7 : Simulation d'un guide d'onde ruban de 5 μm de largeur et gravé à une profondeur de 0,6 μm.

Concernant la profondeur gravée, la figure V.8 révèle que le facteur de confinement est maximal pour une profondeur de gravure de 0,65  $\mu\text{m}$ .



**Figure V.8 :** allure du facteur de confinement vertical et latéral en fonction de la profondeur de gravure.

Pour la fabrication des guides d'ondes, des substrats de Si oxydé thermiquement pour avoir une couche de silice d'épaisseur de 8  $\mu\text{m}$  sont achetés. La couche active et le revêtement supérieur en silice (top cladding) sont donc déposés par pulvérisation magnétron et leur caractéristiques (épaisseur-indice de réfraction) mesurée par M-lines. Le design du guide, tel que schématisé sur la figure V.9 pour l'échantillon C344, tient compte des paramètres déterminés.



**Figure V.9 :** Structure typique d'un guide d'onde.



Le guide d'onde est ensuite étudié. Pour cela, les mesures de différentes pertes, de propagation, de couplage et d'insertion sont effectuées. Enfin, des expériences de pompe-sonde sont réalisées pour mettre en évidence l'existence d'une amplification au sein de la couche active.

### V.A.3 Perte de propagation

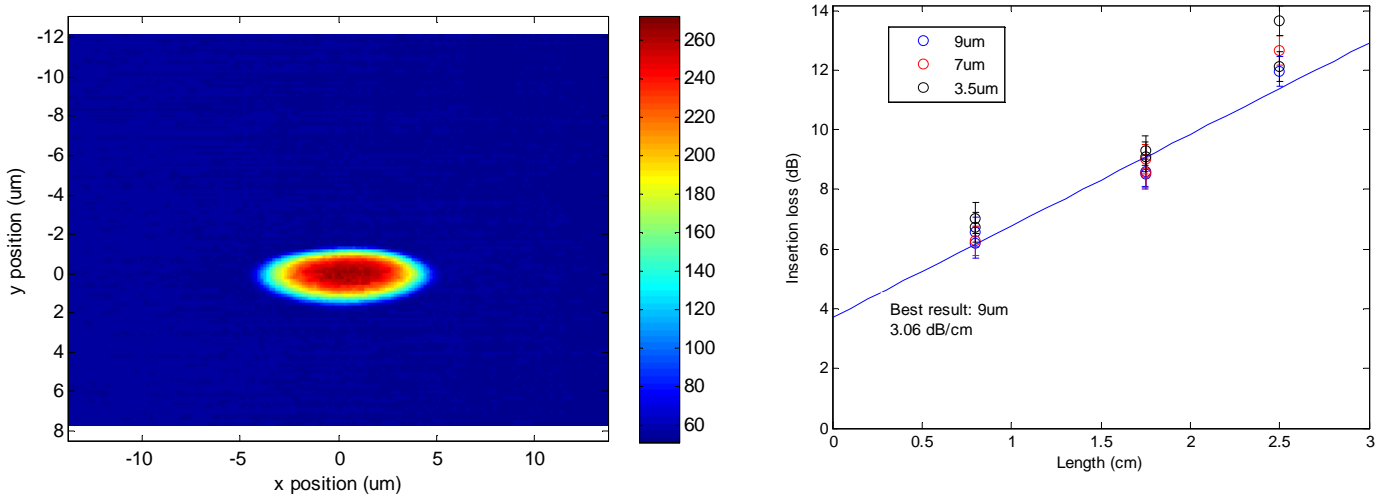
Les mesures de pertes ont été effectuées sur le guide C344 de la série C (Excès de Si = 8,5 at.%, [Er] =  $3,5 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>), pour différentes largeurs et longueurs  $L$  du guide. La méthode utilisée ici est celle dite de cut-back qui consiste à injecter un faisceau sonde de longueur d'onde  $\lambda$  et d'intensité  $I_0$  à l'une des extrémités (entrée) du guide de longueur  $L$ , puis détecter l'intensité  $I$  du signal à la sortie du guide. La relation entre  $I$  et  $I_0$  est donné par :

$$I = \frac{P_{Sortie}}{P_{Entrée}} = I_0 e^{-\alpha_{abs} \times L} \Rightarrow \ln(I) = \ln(I_0) - \alpha_{abs} L \quad (V.2)$$

où  $P_{Sortie}$  est la puissance mesurée à la sortie du guide et  $P_{Entrée}$  est celle à son entrée.

La figure V.10 (à gauche) présente la forme du mode se propageant au sein d'un guide de 2,5 cm de longueur. Sa taille, enregistrée avec une caméra CCD infrarouge est de  $9 \mu\text{m} \times 3,5 \mu\text{m}$ . La figure V.10 (à droite) présente les pertes d'insertion à 1600 nm en fonction de la longueur du guide, pour trois différentes largeurs de guide.

Pour  $L = 0$ , le signal ne s'étant pas encore propagé, la perte mesurée résulte donc du couplage de la fibre optique à l'entrée du guide. Cette perte est de 3,7 dB pour une largeur du guide de  $9 \mu\text{m}$  (Tableau V.1). Ensuite l'intensité diminue en fonction de la longueur parcourue (guides de différentes longueurs  $L$ ). Le minimum de pertes de propagation à 1600 nm est de 3,1 dB/cm, tel qu'obtenu pour un guide ayant une largeur de  $9 \mu\text{m}$ . Pour les autres largeurs de guide, les pertes de propagations mesurées sont reportées dans le tableau V.1.



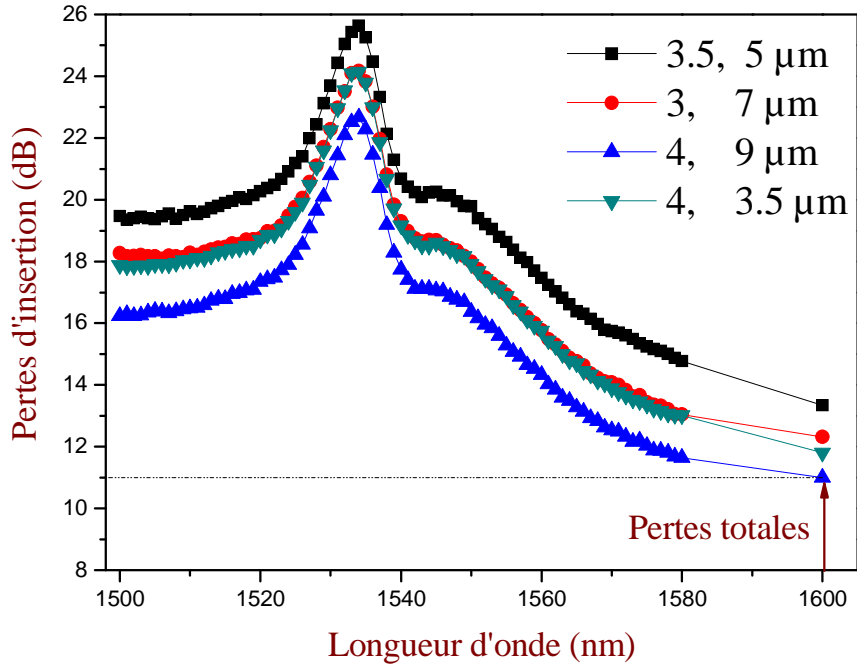
**Figure V.10 :** A gauche: image de la taille du mode propageant dans un guide. A droite : pertes dues à la propagation dans un guide de 9  $\mu\text{m}$  de largeur.

Largeur du guide ( $\mu\text{m}$ )	Pertes de propagation (dB/cm)	Pertes de couplage (dB)
9	3,1	3,7
7	3,7	2,8
3,5	3,4	3,7

**Tableau V.1 :** Valeurs des pertes de propagation et de couplage pour différentes largeurs du guide.

#### V.A.4 Pertes d'insertion

Les mesures de pertes d'insertion ont été effectuées sur le guide C344, en fonction de la longueur d'onde, et pour plusieurs largeurs de guide (Figure V.11). Le pic à 1534 nm est caractéristique de l'absorption de l'Er. Cependant, par soustraction des pertes dues au couplage et à la propagation reportées dans le tableau V.1, on obtient le spectre d'absorption de l'Er [1]. Ce dernier spectre nous donne la valeur de pertes d'absorption, qui est autour de 12 dB. En tenant compte de la longueur du guide (2,5 cm), on obtient une valeur du coefficient d'absorption de l'Er,  $\alpha_{\text{abs}}$ , de 4,8 dB/cm.



**Figure V.11 :** Spectres des pertes d'insertion pour différentes largeurs de guide.

La connaissance de la valeur de  $\alpha_{abs}$  permet de calculer la section efficace d'absorption de l'Er,  $\sigma_{abs}$ , à 1600 nm, en utilisant la formule

$$\alpha_{abs} (dB) = 4.34 \times N_{Er} \times \Gamma \times \sigma_{abs} \times L \quad (V.4)$$

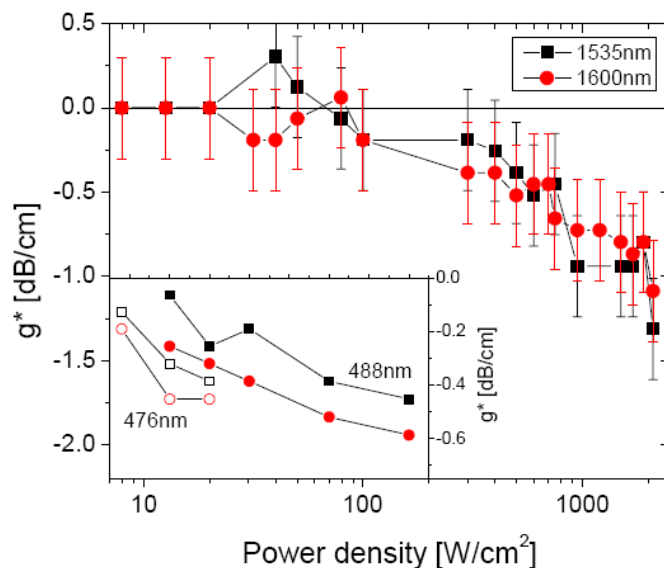
Avec  $N_{Er} = 3,5 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ ,  $\Gamma = 0.8$  (confinement optique), et  $L = 2,5 \text{ cm}$ , on obtient pour  $\sigma_{abs}$  une valeur de  $1,5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  à 1600 nm. Cette valeur correspond à celle de l'Er dans la silice et se situe entre celle obtenue par Polman et al. ( $8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) [2,3] et celle reportée auparavant par Miniscalco ( $4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) [4]. Cependant, à partir des valeurs des pertes totales à 1600 nm, nous pouvons déduire la valeur du coefficient de pertes de dispersion ( $\alpha_{dispersion}$ ). La valeur de pertes totales à 1600 nm est de 11 dB (Figure V.11). Dans ce calcul, l'absorption de l'Er est supposé négligeable à 1600 nm [5], et les pertes de couplage ont été considérées comme constantes (3,7 dB pour une largeur du guide de 9 µm (Tableau V.1)), dans cette gamme de longueurs d'onde. Les pertes totales à 1600 nm sont donc :

$$Perte_{1600} = Perte_{Couplage} + \alpha_{dispersion} \times L \quad (V.5)$$

$$\alpha_{dispersion} = \frac{11 - 3.7}{2.5} = 2.92 \text{ dB/cm} \quad (V.6)$$

## V.A.5 Perte par CCA : Pompe – sonde

L'expérience pompe – sonde a été effectuée sur le même échantillon C344 examiné plus haut. Le résultat révèle une faible augmentation du signal à 1535 nm (0,2 -0,3 dB/cm), pour une puissance de pompe entre 30 – 40  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Figure V.12). Cette augmentation, comme nous pouvons le constater, est dominée par les pertes générées par l'absorption des porteurs confinés (Confined Carrier Absorption). En effet, la présence d'une importante quantité de Si en excès dans cet échantillon (8,5 at.%) recuit à 900°C favorise la formation de nanograins Si, assez dense et de taille moyenne non négligeable, lesquels induisent le phénomène de CCA. Cette suggestion est confortée par la forte augmentation de ce phénomène avec le flux d'excitation, comme le révèle le déclin du signal sonde (ou gain interne) avec la densité de puissance du pompage sur la figure V.12. L'encart présente également la diminution du signal à 1535 nm et 1600 nm pour les deux excitations directe et indirecte de l'Er.



**Figure V.12 :** Evolution du gain en fonction de la densité de puissance de pompe à 1535 nm et 1600nm. Le gain est dominé par le CCA.

Par conséquent, aucun gain interne notable n'a été observé ni pour l'échantillon C344, ni pour d'autres fabriqués dans les mêmes conditions en essayant de diminuer la quantité de Si en excès. Les pertes mesurées dans le guide d'onde C344 sont, pour un guide de largeur 9  $\mu\text{m}$  :

- 3,1 dB/cm de pertes de propagation à 1600 nm par la méthode cut-back
- 2,5 dB/cm de pertes de propagation à 1600 nm par la méthode SES

- 3,7 dB de pertes de couplage à 1600 nm
- 4,8 dB/cm de pertes d'absorption de l'Er à 1534 nm
- 1 dB/cm de pertes par CCA

## V.B Excitation électrique

Les propriétés d'électroluminescence (EL) et de transport de courant dans les couches SES-Er ont été également étudiées. Dans cette étude, le dépôt d'électrodes a été effectué par l'équipe de Tony Kenyon à UCL (University College London), alors que les mesures électriques ont été réalisées par l'équipe de Blas Garrido à l'Université de Barcelone. Plusieurs échantillons fabriqués dans le cadre de ce travail ont montré des propriétés d'EL intéressantes pour les applications telles que le laser et l'amplificateur pompé électriquement. Nous allons détailler dans cette partie, les mesures électriques effectuées sur quatre échantillons dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau V.2.

Echantillon	Série	$DP_{Si}^{RF}$ ( $W \cdot cm^{-2}$ )	$T_r$ ( $^{\circ}C$ )	Temps de recuit
C422	C	0	900	1 h + N <sub>2</sub>
C426	D ( $P_{Plasma} = 2$ mTorr)	1,63	900	1 h + N <sub>2</sub>
C439	C	2,22	900	1 h + N <sub>2</sub>
C446	A <sub>2</sub>	1,63	900	1 h + N <sub>2</sub>

**Tableau V.2 :** Paramètres de fabrication et de recuit des échantillons pour l'excitation électrique.

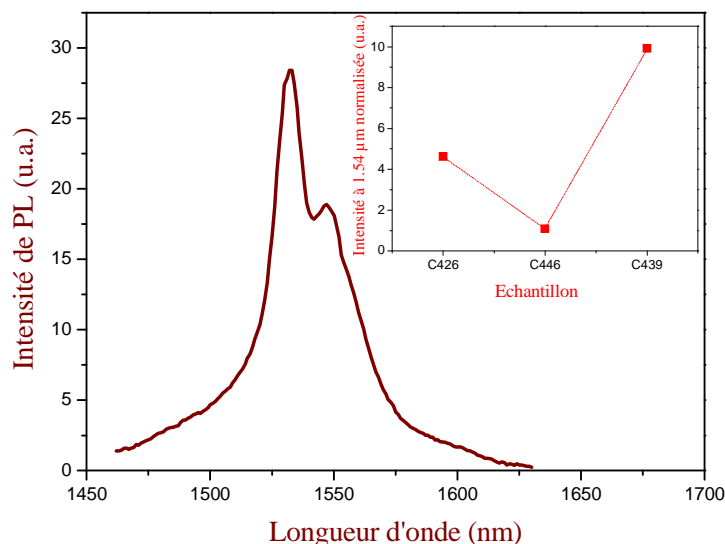
Ces échantillons ont été analysés par SIMS, XPS et ellipsométrie spectroscopique pour déterminer l'excès de Si, la concentration d'Er et l'épaisseur de la couche. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau V.3.

Echantillon	Excès de Si (at.%)	Concentration d'Er ( $at \cdot cm^{-3}$ )	Epaisseur (nm)
C422	0	$1 \times 10^{20}$	32 nm
C426	7	$4,7 \times 10^{19}$	24
C439	22	$8,4 \times 10^{19}$	34,7
C446	18	$5,2 \times 10^{20}$	36,6

**Tableau V.3 :** Résultats des analyses effectuées par SIMS, XPS et ellipsométrie.

## V.B.1 Photoluminescence

La photoluminescence de ces échantillons a été examinée avant le dépôt d'électrodes, pour mettre en évidence l'obtention d'un signal à 1,54  $\mu\text{m}$  suite à une excitation indirecte de l'Er via les nanograins de Si ( $\lambda = 476 \text{ nm}$ ). Un spectre typique de PL de l'Er est présenté dans la figure V.13 alors que dans l'encart sont reportées les  $I_{PL}^{Er}$  à 1,54  $\mu\text{m}$  pour les trois échantillons contenant des Ngs-Si. L'intensité enregistrée la plus faible est celle de l'échantillon contenant la concentration d'Er la plus forte. Ceci peut être attribué à l'agglomération de l'Er. L'intensité maximale a été obtenue pour l'échantillon C439 qui contient le maximum d'excès de Si. Comme attendu, on note qu'aucune émission à 1,54  $\mu\text{m}$  n'a été enregistrée pour l'échantillon exempt d'excès de Si (C422) lorsqu'il est excité avec une raie non résonnante.



**Figure V.13 :** Spectre d'émission typique des ions Er pour une excitation à  $\lambda = 473 \text{ nm}$ . Les  $I_{PL}^{Er}$  des échantillons à 1,54  $\mu\text{m}$  sont présentées dans l'encart.

## V.B.2 Dépôt d'électrodes

Après le recuit, des électrodes ont été déposées sur les wafers en vue d'assurer, bien entendu, l'injection des porteurs au sein de la couche active. Sur la face opposée du wafer, un film d'aluminium ohmique de 200 nm d'épaisseur a été auparavant déposé par évaporation. On note que les wafers utilisés sont dopés au bore (type P). Les électrodes en question consistent en couches d'ITO (Indium Tin Oxyde) semi transparentes de 100 nm d'épaisseur. Elles ont été déposées par pulvérisation sur la couche active à travers un masque (Figure V.14

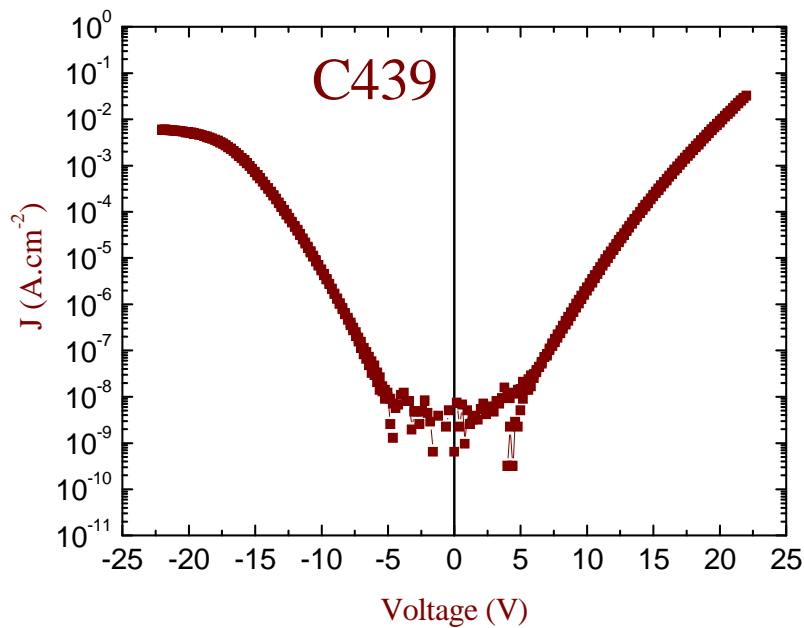
(a)) de façon à avoir des surfaces d'électrodes comprises entre  $1,56 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$  et  $1 \text{ mm}^2$ . On obtient ainsi la structure schématisée dans la figure V.14 (b).



**Figure V.14 :** (a) : Image du masque utilisé pour déposer la couche d'ITO sur la couche SES-Er. (b) : Schéma de la structure obtenue après le dépôt d'électrodes.

### V.B.3 Propriétés de conduction

La caractéristique typique densité de courant-tension (J-V) dans les deux polarités est présentée sur la figure V.15 pour l'échantillon C439 après le dépôt d'électrodes. On observe qu'avec la gamme de tension utilisée, la densité de courant J augmente de quelques ordres de grandeur. A faible tension, les courbes J-V sont symétriques pour les deux polarités, ce qui implique que le courant est limité par le volume de la couche SES-Er et non par les électrodes [6]. A tension élevée, les deux courbes se dissymétrisent et le courant montre une saturation en polarisation inverse. Ceci peut être attribué à la faible densité d'électrons dans les substrats de type P, laquelle limite l'injection des porteurs.



**Figure V.15 :** Evolution typique de la densité de courant en fonction de la tension appliquée, pour l'échantillon C439.

#### V.B.4 Mécanisme de conduction

La densité de courant électrique  $J$  a également été étudiée en fonction du champ électrique  $E$  appliqué. La caractéristique  $J$ - $E$  pour les quatre échantillons est reportée dans la figure V.16 (a). Le champ  $E$ , donné par la tension appliquée divisé par l'épaisseur de la couche analysée, a augmenté jusqu'au seuil de claquage de la couche. Cette figure met en évidence une augmentation de  $J$  de 4 à 5 ordres de grandeur lorsque le Si est présent en excès dans la couche ce qui traduit que le transport de charges s'effectue par les Ngs-Si.

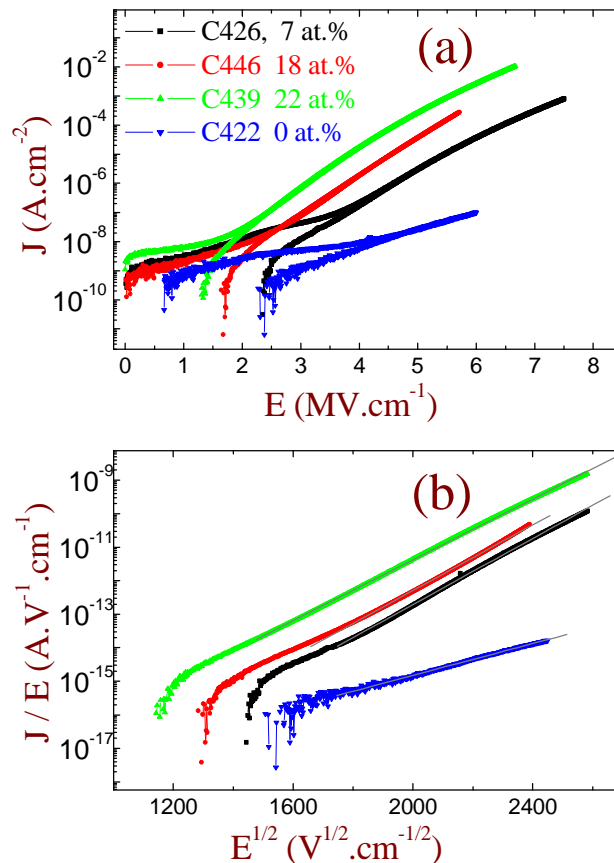
Plusieurs modèles de conduction ont été proposés pour décrire les phénomènes de transport dans une structure composite constituée de nanograins de Si incrustés dans une matrice de  $\text{SiO}_2$ . Ces modèles sont : Conduction par Tunnel assisté par des phonons, conduction par Tunnel direct, Ionisation thermique assistée par un champ, Courant limité par des charges d'espace (SCLC) [6,7]. Les deux premiers correspondent à une conduction par saut des charges d'un piège à un autre. Dans le cas d'un champ électrique fort, le transport est décrit par le mécanisme de Fowler-Northeim, qui correspond à l'injection des charges de l'électrode dans la bande de conduction d'un diélectrique à travers une mince barrière de potentiel. Pour nos échantillons, les mesures effectuées peuvent être décrites en appliquant le modèle de Poole-Frenkel qui correspond à un processus de génération de porteurs au niveau des défauts qui jouent le rôle à la fois de pièges et celui de centres de génération-



recombinaison. Les mécanismes de génération des porteurs (électrons) piégés sont thermiquement activés dans le modèle de Poole-Frenkel, mais il ne s'agit pas d'une émission thermique pure car la tension appliquée a pour effet d'abaisser la hauteur du puits de potentiel coulombien dans lequel se trouve le porteur piégé. L'émission thermique est donc amplifiée par l'effet Poole-Frenkel (abaissement de la barrière par la tension) qui permet d'exprimer la densité de courant par :

$$J \propto E \times \exp\left(\frac{1}{KT} \sqrt{\frac{e^3 E}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r}}\right) \quad (\text{V.7})$$

Où,  $KT$  est l'énergie thermique,  $e$  est la charge de l'électron,  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative [8-10]. La permittivité relative  $\epsilon_r$  peut être obtenue à partir des paramètres de simulation des résultats expérimentaux. Suivant la théorie du milieu effectif, la valeur de  $\epsilon_r$  varie entre 4 et 12 qui correspondent aux permittivités de  $\text{SiO}_2$  et Si, respectivement.

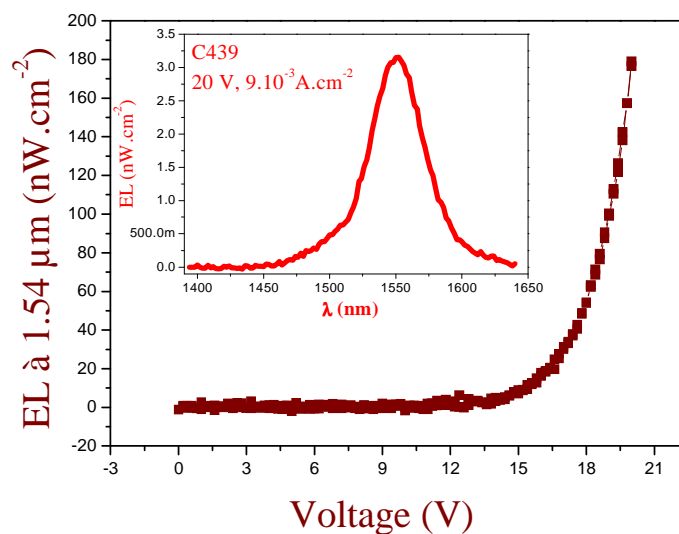


**Figure V.16 :** (a) : Evolution de la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué, pour les échantillons indiqués avec leurs excès de Si. (b) : la même évolution est représentée suivant le modèle Poole-Frenkel.

La figure V.16 (b) reproduit l'évolution de  $J$  en fonction de  $E$  suivant le modèle Poole-Frenkel, i.e. le rapport  $J/E$  à l'échelle logarithmique en fonction de la racine carré de  $E$ . Une variation linéaire sur une large gamme de  $J/E$  est observée pour les échantillons riches en Si. Cette variation linéaire permet de déduire  $\epsilon_r$  pour les échantillons C426, C446 et C439, conduisant aux valeurs 6,6, 6,9 et 7,9, respectivement. Ainsi, la valeur de la permittivité  $\epsilon_r$  augmente avec l'excès de Si, mettant ainsi en évidence le rôle joué par l'excès du Si (ou Ngs-Si) dans le transport de charges. On note que les valeurs de la permittivité obtenues par le mécanisme prédominant dans nos couches, sont en accord avec les valeurs déjà reportées auparavant [6,7,11,12]. Dans le cas de l'échantillon C422 qui ne contient pas de Si en excès, une permittivité autour de 20 a été trouvée. Ce résultat suggère que le mécanisme d'activation thermique assisté par un champ électrique pourrait se produire.

## V.B.5 Electroluminescence

Des mesures d'EL ont été effectuées et sont reportées sur la figure V.17. Nous observons que l'intensité d'EL à 1,54  $\mu\text{m}$  augmente avec la tension appliquée. Cette EL résulte du transfert d'énergie des Ngs-Si excités électriquement, aux ions Er se trouvant aux alentours. Un spectre typique d'EL est montré en encart, pour l'échantillon C439 excité avec une tension de 20 V. Le pic est centré à 1,54  $\mu\text{m}$  et est donc relatif à l'Er dans la couche SES-Er. Des spectres similaires ont été obtenus pour les autres échantillons contenant des Ngs-Si (C426 et C446). Comme dans le cas de la mesure de PL préliminaire, l'échantillon ne contenant pas de Si en excès, ne présente aucune EL à 1,54  $\mu\text{m}$ .



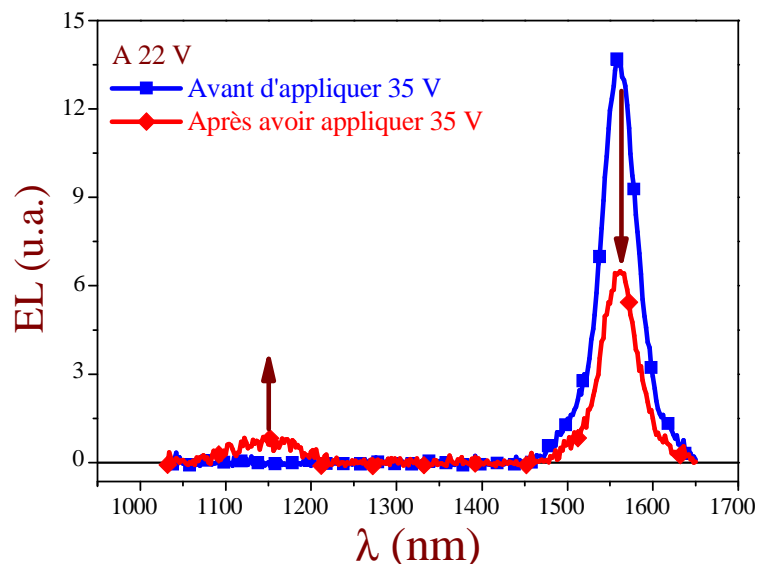
**Figure V.17 :** Intensité d'EL en fonction de la tension appliquée à l'échantillon C439. L'encart présente le spectre d'EL pour le même échantillon.

## V.B.6 Mécanisme d'excitation

Le mécanisme d'excitation de l'Er a été étudié après avoir mis en évidence le rôle de Si dans l'augmentation de la conductivité des couches SES-Er. Trois voies d'excitation de l'Er peuvent être considérées :

- (i) l'ionisation par impact direct de l'Er, conférant aux Ngs-Si le seul rôle de favoriser les parcours de conduction des porteurs,
- (ii) l'excitation des Ngs-Si avec création d'excitons et transfert de l'énergie de recombinaison des excitons vers les ions Er les plus proches,
- (iii) l'injection d'un électron et d'un trou dans le même Ng-Si, formant ainsi un exciton capable de transférer son énergie de recombinaison aux ions Er les plus proches.

Dans le cas de l'ionisation par impact, l'électron doit posséder une énergie cinétique suffisante pour créer un exciton confiné dans le Ng-Si. Les électrons chauds peuvent également exciter les ions Er par collision directe. La figure V.18 présente le spectre typique d'EL, mesuré entre 1000 nm et 1700 nm montrant une électroluminescence de l'Er autour 1,54  $\mu\text{m}$  et celle du substrat de Si autour 1,15  $\mu\text{m}$ . Le spectre est enregistré sous une tension de 22 V.



**Figure V.18 :** Spectre typique d'EL sous une tension 22 V avant et après avoir appliqué un champ électrique fort.

Cependant, après avoir appliqué une tension de 35 V, le signal d'EL à 1,54  $\mu\text{m}$  décroît brutalement et une bande d'émission autour 1,15  $\mu\text{m}$  est observée. Cette bande n'a pas été observée avant d'appliquer la tension de 35 V, ce qui suggère que les électrons chauds ne sont pas injectés dans la couche SES-Er. Cette suggestion est confirmée par le fait qu'aucun mécanisme d'injection Fowler-Nordheim n'a été observé. L'application d'un champ électrique fort (35 V) engendre la création des défauts additionnels qui forment des canaux de conduction et donc augmentent le courant. Du fait de leur grande mobilité, les électrons chauds peuvent atteindre le substrat et ainsi favoriser la présence d'une bande d'émission à 1,15  $\mu\text{m}$ . La décroissance de l'intensité d'EL à 1,54  $\mu\text{m}$  peut être due à l'interaction non radiative entre les excitons et les électrons chauds.

## **Conclusion**

Nous avons décrit dans ce chapitre les applications optiques et électriques qui ont été effectuées dans le cadre de ce travail de thèse. Concernant la partie optique, la persistance de pertes non négligeables et l'insuffisante proportion d'ions Er couplés n'ont pas permis de mesurer un gain notable dans les nombreux guides d'onde fabriqués. Par contre, les dispositifs destinés à l'excitation électrique ont montré des propriétés d'électroluminescence prometteuses.

## Références

- [1] N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, C. García, P. Pellegrino, B. Garrido, C. Sada, G. Battaglin, F. Gourbilleau, , R. Rizk, and L. Pavesi, *Journal of Selected Topics in Quantum Confinement*. **12**, 1607 (2006).
- [2] P. G. Kik and A. Polman, *J. Appl. Phys.* **91**, 534, (2002).
- [3] H. Mertens, A. Polman, I. M. P. Aarts, W. M. M. Kessels, and M. C. M. Can de Sanden, *Appl. Pys. Lett.* **86**, 241109, (2005).
- [4] W. J. Miniscalco, *J. Lightwave Technol.* **9**, 234 (1991).
- [5] N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, L. Pavesi, F. Gourbilleau, M. Carrada, R. Rizk, C. García, P. Pellegrino, B. Garrido, and L. Cognolato, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 261103 (2005).
- [6] S. M. Sze, *Journal of Applied Physics* **38**, 2951 (1967).
- [7] J. G. Simmons *Phys. Rev.* **155**, 657-660, (1967).
- [8] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **54**, 657 (1938)
- [9] H.C. De Graff, M. Huybers, J.G. De Groot, *Solid-State Electron.* **25**, 1327 (1982)
- [10] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi and K. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 15198 (1997).
- [11] F. Priolo, C. D. Presti, G. Franzò, A. Irrera, I. Crupi, F. Iacona, G. Di Stefano, A. Piana, D. Sanfilippo, P. G. Fallica, *Phys. Rev. B* **73**, 113302 (2006).
- [12] S. Prezioso, A. Anopchenko, Z. Gaburro, L. Pavesi, G. Pucker, L. Vanzetti, and P. Bellutti *J. Appl. Phys.* **104** 063103 (2008).

## Conclusion et perspectives

Lors de ce travail, plusieurs séries d'échantillons ont été fabriquées par la pulvérisation magnétron de cibles confocales, SiO<sub>2</sub>, Si et Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les effets de plusieurs paramètres ont été étudiés : température du substrat, concentration d'ions Er<sup>3+</sup>, excès de Si, température de recuit et pression du plasma. Compte tenu de cette nouvelle approche de pulvérisation adoptée au laboratoire, une attention particulière a été accordée aux effets des paramètres de dépôt (puissance radio fréquence, température du substrat, pression du plasma, etc.), notamment sur les concentrations visées pour les éléments incorporés dans nos couches. A l'issue de chaque dépôt, un traitement thermique a été effectué à des températures entre 400°C et 1100°C, afin de déterminer la température optimale de recuit pour laquelle le couplage entre le Ngs-Si et les ions Er est maximal.

L'étude des propriétés optiques des couches élaborées a été effectuée en fonction de la concentration d'ions Er<sup>3+</sup>, de l'excès de Si et de la température de recuit. La concentration d'ions Er<sup>3+</sup> a été obtenue par les mesures EDX puis confirmée par les mesures SIMS. L'excès de Si a été estimé par FTIR et comparé dans de nombreux cas à la valeur correspondante obtenue par XPS.

Le transfert d'énergie entre les Ngs-Si et les ions Er<sup>3+</sup> a été mis en évidence. Les propriétés d'émission des ions Er à 1,54 μm ont été étudiées pour une excitation via les Ngs-Si. Dans un premier temps, les échantillons des trois séries déposées à différentes températures (400-600°C) ont été examinées en fonction de la de l'excès de Si. Une intensité de photoluminescence à 1,54 μm ( $I_{PL}^{Er}$ ) a été détectée pour tous les échantillons avant recuit.

Après recuit, la photoluminescence la plus intense et une durée de vie ( $\tau_{PL}$ ) de 2 ms ont été obtenues pour un échantillon déposé à 500°C contenant un excès de Si de 13 at.% et ayant été recuit à 600°C. Néanmoins, l' $I_{PL}^{Er}$  de cet échantillon est limitée par les processus non radiatifs dus à la forte concentration d'Er ( $\sim 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup>) et à la forte quantité de Si en excès. Ces processus ont été réduits pour les séries déposées à 500°C et pour lesquelles les concentrations en Er ont été diminuées à  $3,5 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup> puis à  $2,2 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>. L'excès en Si a lui été réduit pour ces deux séries à 8,5 at.% et à 7 at.%, respectivement. On a observé que  $I_{PL}^{Er}$  et  $\tau_{PL}$  augmentent avec la diminution de la concentration d'Er et de l'excès de Si.

On a également observé lors de l'étude les effets suivants :

- Un effet de la température du substrat sur l'incorporation de l'excès de Si dans la couche et par suite sur  $I_{PL}^{Er}$ .
- Un effet de la concentration d'ions Er sur  $I_{PL}^{Er}$ .
- Un effet de la température de recuit sur les maxima d'intensité de photoluminescence.
- Un effet de la pression du plasma sur la composition des espèces dans la couche.
- Un effet de la durée de recuit sur  $I_{PL}^{Er}$ .

En tenant compte de tous ces paramètres et de leurs effets, les meilleures propriétés optiques ont été obtenues pour un échantillon déposé à 500°C sous une pression de plasma de 2 mTorr puis recuit à 900°C. Cet échantillon labellisé C359 contient  $2,2 \times 10^{20}$  Er.cm<sup>-3</sup> et un excès en Si de 7 at.%. Son intensité de photoluminescence est 2,7 fois plus élevée que celle du meilleur échantillon fortement dopé Er ( $\sim 10^{21}$  Er.cm<sup>-3</sup>) avec une durée de vie est de 6 ms. Finalement, un recuit à 600°C pendant 10 heures, a permis d'améliorer l' $I_{PL}^{Er}$  d'un facteur 1,5 tout en conservant un temps de vie de 5 ms.

Une partie du travail a été consacrée à l'étude des variations de  $I_{PL}^{Er}$ ,  $\tau_{montée}$  et  $\tau_{PL}$ , en fonction de flux d'excitation  $\Phi$ . La variation de  $\tau_{PL}$  a permis de calculer la section efficace d'absorption de l'Er à 1,54  $\mu$ m, excité via le Ngs-Si. Elle est de  $1 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup> pour les valeurs de  $\Phi$  comprise entre  $2 \times 10^{17}$  ph.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> et  $3 \times 10^{18}$  ph.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Le couplage entre les Ngs-Si et les ions Er a aussi été estimé. La fraction d'Er<sup>3+</sup> couplé à des nanograins de Si atteint une valeur de 36% pour l'échantillon C359 recuit à 600°C pendant 10h. Cette valeur est 20 fois supérieure à celle reportée jusqu'à présent dans la littérature. Ce résultat très prometteur permet d'envisager la réalisation des dispositifs photoniques.

Dans le cadre de ce travail, des séries des échantillons ont été fournies aux partenaires du contrat LANCER pour des mesures optiques sur des guides d'ondes et électriques sur des diodes électroluminescentes. Les mesures optiques effectuées n'ont pas permis d'obtenir un gain net pour deux raisons : la persistance des pertes de propagation qui n'ont pas pu être abaissées en deçà de 2,5 dB/cm, l'insuffisance de la fraction d'ions Er couplés dans les guides mesurés, limitée à 12%. Ces mesures restent à faire sur nos échantillons présentant des fractions d'Er couplé de plus de 30%. Nous avons réalisé une avancée notable dans le taux de couplage, mais des améliorations restent à faire, tant sur le processus de fabrication et

traitement du matériau que sur le volet technologique, pour réduire ces pertes. En ce qui concerne l'excitation électrique, les résultats sont très prometteurs pour des applications dans le domaine des diodes électroluminescentes et autres dispositifs actifs émettant à 1,54  $\mu\text{m}$  et compatibles avec la technologie de Si.

Grâce à ce travail de thèse, des avancées considérables ont été accomplies dans la recherche sur le matériau Si-SiO<sub>2</sub> – Er. Ces avancées ouvrent des perspectives intéressantes pour l'obtention d'un gain dans des systèmes amplificateurs dopés avec du Si et des ions Er<sup>3+</sup>. Ces perspectives concernent

- ✓ Les améliorations des processus de fabrication et de traitement pour optimiser le couplage Er- nc-Si et minimiser les pertes
- ✓ Le développement des études sur l'excitation électrique pour maximiser la proportion d'ions Er excités, en vue de fabriquer un guide fente (slot waveguide) envisagé récemment pour les couches actives minces ( $\leq 50$  nm), seules performantes pour le transport des porteurs injectés électriquement.
- ✓ L'exploration de l'excitation optique longitudinale par onde évanescente, telle que simulée et initiée dans LANCER. Un tel pompage à l'aide d'une onde résonante à 660 nm permet de tirer profit d'une fraction d'Er couplé inférieure à 50% pour l'obtention d'un gain net.



L'étude porte sur des matériaux semi-conducteurs nanostructurés dopés à l'erbium, innovants et compatibles avec la technologie du Si pour développer des dispositifs photoniques tels que les guides d'onde, les amplificateurs optiques, et les lasers. Ces dispositifs sont destinés à l'augmentation du débit des communications optiques dans le réseau métropolitain (amplificateur planaire), mais aussi à favoriser l'association des fonctions microélectroniques et photoniques sur une même plaquette (source). De telles applications sont rendues possibles en utilisant les effets bénéfiques de la présence des nanograins de silicium dans une couche de silice dopée à l'erbium. En effet, suite à une excitation par un faisceau laser, le nanograin de silicium dans son état excité transfère efficacement son énergie aux ions erbium qui ensuite se désexcite en émettant un photon à 1,54  $\mu\text{m}$  qui est la longueur d'onde standard des télécommunications. Grâce à ce couplage Si-Er, la section efficace effective de l'ion erbium est augmentée de 4 à 5 ordres de grandeur, ce qui est promoteur pour les applications susmentionnées. Le travail de ma thèse a donc consisté à fabriquer des couches minces Si-SiO<sub>2</sub>-Er par co-pulvérisation magnétron confocale et à optimiser le couplage Si-Er. Pour cela les effets de différents paramètres de dépôt sur la microstructure et les propriétés optiques des couches minces déposées ont été analysés pour aboutir au final à un taux d'ions Er<sup>3+</sup> couplé aux nanograins de Si d'environ 30%. Des dispositifs optiques et électriques ont été testés en fin de thèse.

### **Contribution to the optimization of coupling Erbium – silicon nanoclusters for compact photonic devices**

This study focuses on the erbium doped nanostructured semi-conductors materials, innovative and compatible with the Si technology to develop photonic devices such as waveguide, optical amplifiers, and laser. The development of such devices is linked to the enhancement of the optic communications rate in the metropolitan network, but also to promote microelectronic and photonic functions on the same chips. Such applications are made possible due to the beneficial effects of silicon nanoclusters in erbium doped silica layer. After an excitation by a beam laser, the silicon nanocluster in its excited state transfers efficiently its energy to the surrounding erbium ions, for which the desexcitation is followed by the emission of photon at 1.54  $\mu\text{m}$ . This later is the standard wavelength of the telecommunications. Thanks to this coupling Si-Er, the effective excitation cross section of Er ions is increased by about five orders of magnitude. Such an effect is a promoter for the applications mentioned above. This work has therefore consisted in fabricating Er doped-Si-SiO<sub>2</sub> thin layers by RF confocal magnetron co-sputtering and in the optimization of the Si-Er coupling. The effects of the deposition parameters on the microstructure and the optical properties of the deposited layers have been deeply studied. At the end, I succeeded to couple 30% of the Er ions to Si nanoclusters. Optical and electrical devies have been tested and studied.

**MOTS CLES:** pulvérisation cathodique, Silicium, Erbium, Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, Photoluminescence, Transfert d'énergie, Photonique, Diodes électroluminescentes.

**KEYWORDS:** Sputtering, Silicon, Erbium, Fourier transform infrared spectroscopy, Photoluminescence, Energy transfer, Photonics, Light emitting diodes.

**DISCIPLINE:** Milieux denses, Matériaux et Composants.

**LABORATOIRE:** CIMAP, UNR 6252 CNRS CEA ENSICAEN Université de Caen Basse Normandie, 6 Bd maréchal Juin 14050 CAEN Cedex.