



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité: Physique

Présentée par :

Jennifer WEIMMERSKIRCH-AUBATIN

Propriétés de luminescence et caractérisation structurale de films minces d'oxyde de silicium dopés au cérium et co-dopés cérium-ytterbium

Thèse soutenue publiquement le 11 décembre 2014 à Nancy devant le jury composé de :

F. GOUBILLEAU	Directeur de recherche	CIMAP - Caen	Rapporteur
B. MASENELLI	Professeur	INSA - Lyon	Rapporteur
A. DINIA	Professeur	IPCMS - Strasbourg	Examineur
E. TALBOT	Maitre de Conférences	GPM - Rouen	Examineur
H. RINNERT	Professeur	IJL - Nancy	Directeur de thèse
M. STOFFEL	Maître de Conférences	IJL - Nancy	Codirecteur de thèse

Institut Jean Lamour, UMRS CNRS 7168

Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

Remerciements

Une belle aventure se termine et voici déjà le moment des remerciements.

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement les membres du jury, Aziz Dinia, Fabrice Gourbilleau, Bruno Masenelli, et Etienne Talbot, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'ai effectué mon travail de thèse au sein de l'équipe Nanomatériaux de l'Institut Jean Lamour. Je remercie Hervé Rinnert et Mathieu Stoffel pour leur encadrement et leur soutien tout au long de la thèse. Hervé, merci de m'avoir accordé ta confiance en me confiant cette thèse. Ton enthousiasme, et ta passion de la science donnent toujours envie de se surpasser. Je tenais également à te remercier pour tout le reste, notamment pour avoir toujours su trouver du temps pour répondre à mes questions lorsque j'en avais. Mathieu, je te remercie pour ta grande disponibilité et ton accompagnement. Ton sens du détail et ta rigueur m'ont beaucoup apporté tout au long de cette thèse.

Je tiens également à remercier Michel Vergnat pour l'aide apportée pour l'élaboration des échantillons ainsi que ses remarques et questions pertinentes lors de la préparation des communications et des articles au cours de cette thèse.

Alex, les nombreuses heures de manipes sont passées en un clin d'œil et dans la bonne humeur en ta compagnie. Merci pour l'aide lors de l'élaboration des échantillons. Je crois que les âmes de Mike Brant et de Claude François ont hanté les salles de manipe pendant ces trois années.

Je tiens également à remercier Xavier Devaux pour les mesures en microscopie électronique en transmission, Pascal Martin pour m'avoir appris l'art de l'amincissement par la méthode du tripode, et Patrice Miska pour sa sympathie et notre courte cohabitation au début de ma thèse.

Merci à Emilie pour avoir partagé le bureau et pour tous les bons moments passés lors de ma première année, et à Julie Goffard pour tous les moments sympathiques lors de ses venues à Nancy. Les soirées entre filles de la 104 resteront gravées dans ma mémoire. Une pensée pour les stagiaires successifs de l'équipe, Lucas Eichenberger, George Beainy, Sébastien Geiskopf, Florian Ehré, Nicolas Petit, et David Raddenzatti, cela a été un plaisir de vous cotoyer. Je remercie plus particulièrement Florian Ehré et Sébastien Geiskopf pour leurs contributions à ce travail de thèse. J'espère que les mystères du cérium vous ont donné un aperçu prometteur du monde de la recherche, en tous cas j'ai vraiment passé des moments sympathiques en votre compagnie. Enfin, je remercie Mohammed Salah El Hadri et Florent Hild, mes derniers colocataires de bureau pour toutes les discussions scientifiques, philosophique et parfois indescriptibles que nous avons pu partager au moment des pauses café. Merci de m'avoir laissé une priorité sur le Fauteuil, d'avoir supporté mes remarques et interrogations incongrues lors des moments de relâche intellectuelles, et surtout mes « rhoooo j'ai faim » et l'humeur grognon qui en découlaient jusqu'à ce que je sois

devant mon assiette ^^ Je vous souhaite à tous une bonne continuation. Florent, je compte sur toi pour garder Le Fauteuil !

Merci à Etienne Talbot pour les mesures en sonde atomique tomographique, à Sylvie Robert et Pascal Boulet pour les mesures de diffraction X en incidence rasante, à Yannick Fagot-Revurat pour les mesures XPS, et à Cédric Carteret du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement pour les expériences d'absorption UV-Visible et infrarouge.

Je tiens aussi à remercier Vanessa Binet, Martine Gaulier, Karine Jacquot, Valérie Madeline, Christine Sartori, pour leur gentillesse, leur disponibilité, et leur rapidité à régler le moindre petit problème administratif, Christian Senet, Jean François Larue, et tout le CC Ermione en général pour l'entretien/ les dépannages informatiques, Martine et Joelle pour leurs petits mots gentils et leurs sourires, sans oublier Mathieu et ses talents de basketteur.

Je tiens à également à remercier tous mes collègues des enseignements de mécanique quantique et de physique statistique à l'Ecole des Mines de Nancy. Merci à Stéphane Andrieu et à Emilie Gaudry de m'avoir acceptée au sein de leur équipes pédagogiques. Un grand merci également aux autres chargés de TD que j'ai pu côtoyer pendant ces trois années, à savoir Sébastien Allain, Alexis Boileau, Yohan Bouyrie, Olivier Collet, Christophe Candolfi, Bernard Dussoubs, Sébastien Fumeron, Thomas Hauet, Alain Jacques, Bertrand Lenoir, Philippe Mangin, Sebastien Petit-Watelot, Muriel Sicot, et Christophe Rozsypal.

Une thèse n'est pas tout à fait la même sans le soutien inter-thésards. Merci tout d'abord aux thésards passés et actuels de l'IJL, Mathias Bersweiler, Christel Berthelot, Arlensiu Celis, Thomas Drouot, Amandine Duluard, Melissa Fauchard, Julien Granet, Aurelie Inglebert, Jeremy Legrand, Damien Louis, Sophie Mantelli, Amina Neggache, Vincent Polewczyk, Hanna Riahi, Guillaume Vasseur, Pierre Wendenbaum, Sarah Xing et Yong Xu, pour les petites pauses, et tous les moments sympas.

Un grand merci également à Bertrand Berche, Christophe Chatelain, Jérôme Eugène, Dragi Karevski, Bertrand Kierren, Daniel Lacour, Daniel Malterre, Stéphane Mangin, Luc Moreau, Jean-Georges Mussot, et Danielle Pierre, pour leur sympathie et leurs encouragements. Je n'oublie pas mon super passage par le CESS d'Epinal, et j'ai une grosse pensée pour Alain Stocker (et Cachou), Gilliane Kaltenbach, Dominique Perisse, sans oublier Olivier Lenoble et Monsieur Mourey.

Merci à ma « troupe » d'amis qui m'accompagne depuis tant d'années (j'arrête de compter, ça ne nous rajeunit pas). Ma DuponT, Lio, Guigui, JC, Rémi et ma Binomette, si je n'ai pas vu passer les années d'études c'est en grande partie grâce à vous, les pingouins, les ziguiguis, et toutes ces références de Zinzins(hein-dit ^^).

Je tiens aussi à remercier, toutes les personnes qui à un moment ou à un autre m'ont encouragée, ou m'ont demandé des nouvelles de ma thèse. Ça fait toujours chaud au cœur de voir que l'on a un « fan club ».

Enfin, last but not least, je tiens à remercier ma famille qui m'a soutenue sans relâche depuis ma plus tendre enfance. Merci d'avoir toujours cru en moi.

Table des matières

Introduction Générale	11
Chapitre 1 Etude Bibliographique	15
1.1 Contexte et intérêt du dopage avec des terres rares	15
1.1.1 Télécommunications optiques	15
1.1.2 Photovoltaïque : la conversion photonique	16
1.1.3 Eclairage	19
1.2 Films luminescents à base de silicium	21
1.2.1 Propriétés optiques du silicium massif et effets de confinement.....	21
1.2.2 Elaboration et luminescence de silicium nanostructuré	23
1.2.2.1 Silicium poreux	23
1.2.2.2 Nanocristaux de silicium dans un film mince d'oxyde de silicium.....	23
a. Méthodes d'élaboration	23
b. Propriétés de luminescence	25
1.3 Films d'oxydes de silicium dopés aux terres rares.....	25
1.3.1 Propriétés des terres rares.....	25
1.3.1.1 Généralités.....	25
1.3.1.2 Niveaux d'énergie des terres rares.....	26
1.3.2 Mécanismes de transfert d'énergie	29
1.3.2.1 Interaction d'échange.....	30
1.3.2.2 Interaction électrostatique dipôle-dipôle : FRET	30
1.3.3 Propriétés optiques des terres rares dans le silicium et les oxydes de silicium ..	31
a. Terres rares dans la silice	31
b. Cérium dans de la silice	32
c. Silicates de cérium	33
d. Terres rares dans des films minces d'oxyde de silicium contenant des nanocristaux de silicium	35
1.4 Bibliographie du chapitre 1	40
Chapitre 2 Techniques Expérimentales.....	45
2.1 Elaboration et traitement thermique des échantillons	45
2.1.1 Dispositifs d'élaboration des échantillons	45
2.1.1.1 Enceinte d'évaporation sous vide	45

2.1.1.2 Enceinte d'évaporation sous ultravide	46
2.1.2 Présentation de la méthode d'élaboration des films minces.....	47
2.1.3 Traitement thermique des échantillons.....	48
2.1.3.1 Four tubulaire sous vide	48
2.1.3.2 Four RTA (Rapid Thermal Annealing)	49
2.2 Techniques de caractérisation structurale des échantillons.....	49
2.2.1 Spectroscopie de Photoémission X (XPS)	49
2.2.1.1 Spectroscopie XPS du cérium	50
2.2.2 Microscopie Electronique en Transmission.....	51
2.2.2.1 Préparation des échantillons	51
2.2.2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)	52
2.2.2.3 Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM)	53
2.2.2.4 Dispositif expérimental.....	55
2.2.3 Sonde Atomique Tomographique (SAT)	55
2.2.4 Diffraction des rayons X en incidence rasante.....	58
2.2.4.1 Principe de la diffraction des rayons X	58
2.2.4.2 Dispositif expérimental.....	58
2.3 Techniques de caractérisation vibrationnelle	59
2.3.1 Spectroscopie de diffusion Raman.....	59
2.3.1.1 Principes théoriques.....	59
2.3.1.2 Bandes caractéristiques du silicium amorphe et du silicium cristallin.....	60
2.3.1.3 Effets de confinement sur le spectre du silicium.....	61
2.3.1.4 Dispositif expérimental.....	61
2.3.2 Spectroscopie Infrarouge.....	62
2.3.2.1 Bandes d'absorption infrarouge dans les oxydes de silicium	62
a. Vibrations de l'atome d'oxygène isolé dans du silicium amorphe.....	62
b. Caractérisation vibrationnelle de la silice amorphe	63
2.3.2.2 Dispositif expérimental.....	63
2.4 Techniques de caractérisation optique	63
2.4.1 Absorption UV-Visible	64
2.4.1.1 Principe	64
2.4.1.2 Simulation des spectres.....	65
2.4.2 Spectroscopie de photoluminescence	66
2.4.2.1 Photoluminescence continue.....	66

2.4.2.2 Excitation de photoluminescence	67
a. Mise en place du dispositif d'excitation de photoluminescence	68
2.4.2.3 Photoluminescence résolue en temps	68
a. Principe	68
b. Dispositif expérimental	69
2.5 Bibliographie du chapitre 2.....	70
Chapitre 3 Démixtion et recuit sous faisceau laser dans l'oxyde de silicium SiO dopé au cérium.....	73
3.1 Introduction.....	73
3.2 Influence du cérium sur la structure chimique de SiO	74
3.2.1 Séparation de phase dans SiO non dopé.....	74
3.2.1.1 Evolution de la stoechiométrie de la matrice	74
3.2.1.2 Evolution de l'excès de silicium	76
3.2.2 Séparation de phase dans SiO dopé Cérium.....	76
3.2.2.1 Evolution de la stœchiométrie de la matrice	77
3.2.2.2 Suivi de l'évolution de l'excès de silicium par spectroscopie de diffusion Raman.....	79
3.2.2.3 Origine microscopique de la démixtion et rôle des terres rares dans l'organisation structurale des verres	80
3.3 Luminescence des couches minces de SiO dopées Ce.....	83
3.3.1 Etude de la désexcitation radiative des films minces de SiO dopés Ce	83
3.3.2 Mécanismes d'excitation pour les échantillons recuits à 1100°C.....	84
3.4 Modification de films minces de SiO dopé Ce sous faisceau laser	88
3.4.1 Démixtion sous faisceau laser : influence du cérium.....	89
3.4.2 Mise en évidence d'un effet thermique.....	90
3.4.3 Etude du recuit sous faisceau laser.....	93
3.5 Conclusion	96
3.6 Bibliographie du chapitre	97
Chapitre 4 Propriétés optiques et structurales de films minces de SiO_{1,5} dopés cérium contenant des nanocristaux de silicium	99
4.1 Propriétés de luminescence de films minces de SiO _{1,5} dopés Ce contenant des nanocristaux de silicium	100
4.2 Propriétés structurales de films minces de SiO _{1,5} dopés Ce.....	102
4.2.1 Origine de la perte de luminescence sur les films recuits à 900°C : rôle des agrégats de cérium.....	102

4.2.1.1 Etude spectroscopique	102
a. Etude de la valence du cérium par spectroscopie de photoémission X (XPS)	102
b. Spectroscopie d'absorption UV-Vis.....	104
4.2.1.2 Etude structurale et morphologique.....	107
4.2.2 Formation de nanocristaux de silicium et de silicate de cérium à haute température	110
4.2.2.1 Mise en évidence de nanocristaux de silicium par spectroscopie de diffusion Raman.....	110
4.2.2.2 Suivi de l'évolution des films minces par sonde atomique tomographique	111
a. Recuit à 980°C	111
b. Recuit à 1100°C.....	112
4.2.2.3 Microscopie Electronique à Balayage en Transmission.....	114
4.2.2.4 Analyse EDS du film	115
4.2.2.5 Suivi de la démixtion et de l'évolution de la matrice par spectroscopie vibrationnelle	117
4.3 Influence des nanocristaux de silicium sur la luminescence des ions Ce^{3+}	120
4.3.1 Influence de la concentration en cérium	120
4.3.2 Déclins de luminescence	121
4.3.3 Mesures d'excitation de photoluminescence	123
4.4 Conclusion	124
4.5 Bibliographie.....	127
Chapitre 5 Propriétés structurales et optiques de films minces de dioxyde de silicium dopés Ce et co-dopés Ce-Yb.....	129
Introduction	129
5.1 Etude de films minces de SiO_2 dopés Ce.....	130
5.1.1 Caractérisation par spectroscopie vibrationnelle.....	130
5.1.1.1 Influence du recuit sur la structure de la matrice.....	130
5.1.1.2 Influence de la concentration en cérium sur l'organisation chimique	130
5.1.1.3 Suivi de l'évolution de la composition de la matrice	131
5.1.2 Propriétés de luminescence du Cérium	137
5.1.2.1 Luminescence en fonction de la température de recuit	137
5.1.2.2 Temps de déclin de la luminescence.....	139
5.1.2.3 Processus d'excitation du Cérium	141

5.2 Etude de films minces de SiO ₂ dopés Ytterbium.....	144
5.3 Etude de films minces de SiO ₂ co-dopés (Ce,Yb).....	147
5.3.1 Caractérisation vibrationnelle.....	147
5.3.2 Propriétés optiques : mise en évidence du phénomène d'excitation indirecte de l'ytterbium via le cérium.....	149
5.3.2.1 Influence de l'incorporation de cérium.....	149
5.3.2.2 Influence de la température de recuit.....	150
5.3.2.3 Influence de la concentration en cérium.....	153
5.3.2.4 Spectroscopie d'excitation de photoluminescence	155
5.4 Conclusions.....	156
5.5 Bibliographie.....	158
Conclusion Générale	161
Bibliographie générale	167

Introduction Générale

Le silicium (Si) est un des éléments les plus abondants dans la croûte terrestre. Sous forme massive, le Si est un semi-conducteur à gap indirect, de ce fait son rendement d'émission est extrêmement faible. Il ne peut donc pas être utilisé en tant qu'émetteur optique. En revanche, si ses dimensions sont réduites à l'échelle de quelques nanomètres, la structure électronique du Si est modifiée et une émission radiative peut être observée dans le domaine du visible-proche infrarouge à température ambiante. Ce résultat remarquable, qui a relancé l'étude des propriétés optiques du Si, a été interprété par le confinement des porteurs de charge dans du Si nanocristallin. Cependant, l'intensité de luminescence demeure faible limitant les applications possibles. Une autre approche pour obtenir de l'émission de lumière consiste à utiliser des matériaux à base de Si dopés avec des ions optiquement actifs. Cette fonctionnalité peut être obtenue avec des ions de terres rares. Ces derniers sont en effet caractérisés par de nombreuses transitions optiques permettant d'obtenir une émission s'étendant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Dépendant de l'application visée, il convient de choisir la terre rare émettant à la longueur d'onde adaptée à l'application. De très nombreux travaux de recherche ont concerné l'étude de films minces d'oxyde ou de nitrure de Si dopés terres rares. Ces études sont motivées par de nombreuses applications potentielles dans des domaines très variés tels que les télécommunications optiques, les lasers, l'éclairage ou encore le photovoltaïque.

L'équipe Nanomatériaux possède une longue expérience en élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde (ou de nitrures) de Si non dopés ou dopés avec des terres rares. La thèse de G. Wora Adeola a concerné le dopage à l'Erbium (Er^{3+}) de films minces d'oxyde de silicium contenant des nanocristaux de Si. Dans ce travail, un transfert d'énergie non radiatif a été mis en évidence entre nanocristaux de Si et ions Er^{3+} permettant ainsi d'exciter de façon indirecte les ions Er^{3+} . La thèse de E. Steveler a porté sur le dopage au Néodyme (Nd^{3+}) de films minces d'oxyde de Si. Dans ce cas, un transfert d'énergie a également été démontré entre nanocristaux de Si et ions Nd^{3+} .

Mon travail s'inscrit dans la continuité de ces études. Il porte sur l'insertion de Cérium (Ce) dans une matrice d'oxyde de silicium. Contrairement à l' Er^{3+} ou au Nd^{3+} , ce ne sont pas des transitions intra- $4f$ qui sont cette fois mises en jeu mais des transitions $5d-4f$ autorisées par les règles de sélection. On peut donc s'attendre à une intensité de luminescence beaucoup plus élevée que dans le cas des autres terres rares précédemment étudiées. Le Ce est de plus caractérisé par une émission dans le bleu ce qui pourrait être intéressant pour le développement de diodes bleues en filière Si, présentant une alternative bas coût au GaN (ayant donné lieu au Prix Nobel 2014). Enfin, contrairement aux autres terres rares, le Ce présente deux valences stables qui sont Ce^{3+} et Ce^{4+} . Seul Ce^{3+} est optiquement actif, il est donc possible de s'attendre à des variations de la configuration électronique du cérium avec son environnement.

Jusqu'à présent, seul le dopage avec une terre rare était possible avec le bâti d'évaporation à disposition dans l'équipe. L'acquisition récente d'un nouveau dispositif d'évaporation sous

ultravide ouvre de nouvelles possibilités dont le co-dopage avec plusieurs terres rares. Dans le cadre de cette thèse, le choix s'est porté sur le couple cérium-ytterbium. Ce dernier pourrait être un bon candidat pour réaliser la conversion photonique d'un photon de haute énergie en deux photons de plus basse énergie. A notre connaissance, aucune étude ne s'est encore portée sur la possibilité d'un transfert d'énergie du cérium vers l'ytterbium dans les matrices d'oxyde de silicium.

Mon travail de thèse porte sur l'étude des propriétés structurales et optiques d'oxydes de silicium dopés au cérium (Ce^{3+}) puis co-dopés cérium - ytterbium (Yb^{3+}). L'étude a porté sur différentes matrices, contenant différents excès de silicium, et sur des films dopés au cérium ou co-dopés (Ce,Yb). L'évolution des propriétés structurales ainsi que l'évolution des processus d'excitation en fonction de la température de recuit et de la teneur en silicium des films minces vont être particulièrement étudiées. Le plan de ce travail est le suivant :

Dans le premier chapitre, nous aborderons l'étude bibliographique afin de mettre en place le contexte de l'étude menée dans ce travail de thèse. Nous commencerons par présenter les applications potentielles des films minces d'oxyde de Si dopés terres rares. Nous discuterons ensuite les propriétés du silicium à l'état massif et à l'état nanocristallin puis les propriétés des terres rares. Enfin, nous aborderons les propriétés de luminescence des terres rares dans les oxydes de silicium, en particulier le Ce dans les films minces de silice et les silicates. Le second chapitre abordera les techniques expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail de thèse. Dans un premier temps, nous nous focaliserons sur les techniques de dépôt et de traitement thermique des films minces élaborés. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux techniques de caractérisation structurale puis nous continuerons avec les techniques d'analyse vibrationnelle. Enfin, nous terminerons avec les techniques de caractérisation optique.

Le troisième chapitre sera dédié à l'étude des films minces de SiO dopés au cérium. Après nous être intéressés aux propriétés des films non dopés, nous les comparerons à celles des échantillons contenant du cérium. Dans une seconde partie, nous analyserons les propriétés de luminescence des films dopés au cérium et nous discuterons l'origine de la luminescence du cérium. Enfin, dans une dernière partie, nous nous intéresserons aux modifications générées lors de l'exposition de films minces de SiO dopés Ce à un faisceau laser focalisé.

Le quatrième chapitre sera consacré aux propriétés des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant à la fois du cérium et des nanocristaux de silicium. Les propriétés optiques en fonction de la température de recuit seront mises en relation avec l'évolution de la structure microscopique. Enfin, nous nous concentrerons sur l'influence des nanocristaux de silicium sur la luminescence du cérium.

Le cinquième chapitre sera dévolu aux films minces de SiO_2 dopés cérium, ytterbium, et co-dopés (cérium-ytterbium). Dans une première partie, l'étude se portera sur les films de SiO_2 dopés uniquement au cérium. Les caractéristiques des films minces en fonction de la concentration en cérium et de la température de recuit sont analysées par spectroscopie vibrationnelle et de photoluminescence. Dans un second temps, nous nous focaliserons sur les films dopés uniquement à l'ytterbium, pour finalement nous intéresser au cas des films co-dopés au cérium et à l'ytterbium. L'analyse de ces films permettra d'examiner la possibilité d'un transfert d'énergie du cérium vers l'ytterbium.

Chapitre 1

Etude Bibliographique

Dans ce premier chapitre, nous nous concentrerons sur le contexte dans lequel se situe ce travail de thèse. Dans une première partie nous allons aborder le contexte dans lequel se place cette étude et montrer l'intérêt des films dopés aux terres rares. Dans une seconde partie, nous nous concentrerons sur les films luminescents à base de silicium. Enfin, dans la dernière partie, nous nous focaliserons sur les propriétés des films d'oxydes de silicium dopés aux terres rares.

1.1 Contexte et intérêt du dopage avec des terres rares

Les enjeux économiques et environnementaux actuels rendent nécessaire la mise au point de matériaux innovants dans les domaines de la vie quotidienne tels que l'éclairage, l'énergie ou les télécommunications optiques. Pour tous ces domaines, l'élaboration de matériaux à faible coût et possédant des propriétés intéressantes est une nécessité. Les films minces d'oxyde de silicium sont des matrices-hôtes idéales car l'oxygène et le silicium sont les deux éléments les plus répandus de la croûte terrestre [1]. Afin d'améliorer les propriétés intrinsèques de ces oxydes, il est possible d'y insérer volontairement des impuretés de manière contrôlée, on parle alors de dopage. Selon le type d'élément introduit, il est possible de modifier les propriétés électriques ou optiques de l'oxyde. Dans ce travail de thèse, nous allons nous intéresser au dopage optique de films minces d'oxyde de silicium, et ce, à l'aide de terres rares. Nous allons détailler dans les paragraphes suivants plusieurs domaines d'applications de ce type de systèmes.

1.1.1 Télécommunications optiques

Le développement des communications à longue portée et à haute vitesse a fortement augmenté ces dernières années. L'utilisation des fibres optiques à base de silice s'est imposée dans le domaine des télécommunications, mais des pertes atténuent le signal sur de longues distances. Ces pertes peuvent provenir de la diffusion Rayleigh, à l'absorption des liaisons O-H, ou l'absorption infrarouge des espèces Si-O. Le minimum de pertes dans les fibres optiques à base de silice se situe à 1,54 μm . Idéalement, un émetteur à cette longueur d'onde permettrait de compenser les pertes. Le dopage à l'erbium de la silice s'est révélé intéressant, puisque Er^{3+} possède une transition à 1,54 μm . Payne et al. [2] ont élaboré des amplificateurs optiques de fibres de silice dopés à l'erbium (EDFA ou *Erbium Doped Fiber Amplifier*), permettant l'amplification du signal lumineux sans conversion préalable sous forme de signal électrique. Ils permettent de transmettre des informations à longue portée avec des pertes inférieures à 0,2 dB.km^{-1} . Cependant ils présentent plusieurs facteurs limitant leur efficacité. Ils nécessitent une excitation directe de l'erbium, à 980 nm, à l'aide de lasers puissants car la section efficace

d'excitation de l'erbium est très faible, de l'ordre de 10^{-21} cm². De plus, l'erbium possède une très faible solubilité dans la silice et les transitions non radiatives entre niveaux des ions Er³⁺ sont nombreuses. Il faut donc des amplificateurs optiques de grande taille pour obtenir des gains intéressants, de l'ordre de quelques dizaines de mètres pour un gain de 30 dB. Au début des années 2000, de petits amplificateurs optiques (EDWA pour *Erbium Doped Waveguides Amplifiers*) ont été développés, permettant d'atteindre des gains atteignant 20 dB pour une taille d'environ 20 cm. Ces amplificateurs optiques sont désormais des éléments standard des réseaux de télécommunications optiques à longue distance, permettant la compensation des pertes lumineuses au sein des fibres optiques de silice.

1.1.2 Photovoltaïque : la conversion photonique

A l'heure actuelle, la majorité des modules photovoltaïques sont à base de silicium cristallin. Cependant, le rendement de ces cellules est faible puisqu'il est compris généralement entre 15% et 18% [3]. Cette valeur est due au fait que seule une faible partie du spectre solaire, représentée en bleu sur la Figure 1-1, est effectivement utilisée. Si un photon possédant une énergie inférieure à celle du gap du silicium arrive sur le silicium, celui-ci ne pourra pas donner lieu à la formation d'une paire électron-trou. De même, si le photon arrivant sur la cellule possède une énergie supérieure à la valeur du gap, une relaxation va avoir lieu et l'énergie va être cédée sous forme de phonons. Un photon d'énergie supérieure au gap du Si sera donc au final aussi efficace qu'un photon d'énergie proche (mais supérieure ou égale) à celle du gap du Si. Ainsi, la conversion sera la plus efficace du point de vue énergétique pour les photons possédant une énergie proche de celle du gap du silicium.

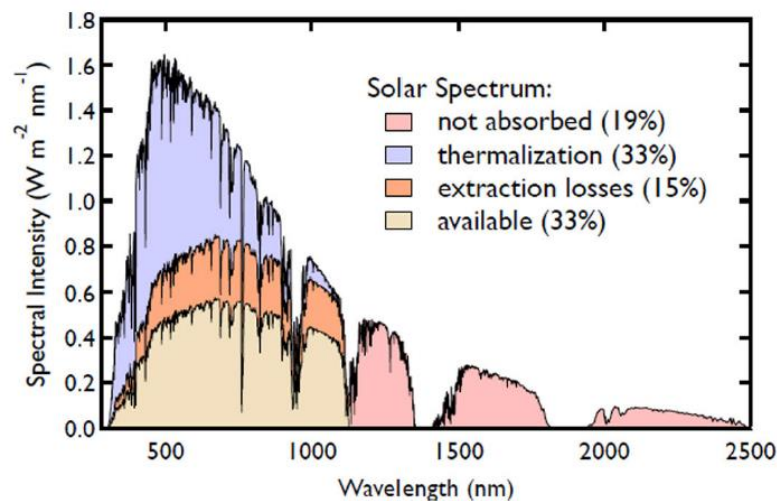


Figure 1-1 Spectre solaire. La partie disponible après conversion par les cellules à base de Si est indiquée en jaune. Tiré de [4].

Toujours d'après la Figure 1-1, les pertes sur les photons de haute énergie sont estimées à environ 28% et celles sur les photons de basse énergie à 15%. En tenant compte de ces pertes, Shockley et Queisser [5] ont estimé que le rendement maximum atteignable est de l'ordre de 31 %. Afin d'améliorer le rendement des cellules solaires, de nouvelles technologies ont été développées afin de réaliser des cellules à haut rendement, dites cellules de troisième génération.

Le but des technologies mises en œuvre dans ces cellules est d'améliorer l'adéquation du spectre solaire et du spectre d'absorption des cellules solaires. Pour cela, deux voies sont possibles :

- On peut adapter la cellule au spectre solaire. C'est le principe des cellules tandem, composées de plusieurs matériaux de gap différents, chacun absorbant une partie différente du spectre. Cependant ce type de structures présente quelques inconvénients. D'une part, elle nécessite la réalisation d'hétérostructures complexes et d'autre part, elles présentent un coût de fabrication élevé du fait de l'utilisation de plusieurs matériaux.
- Inversement, on peut adapter le spectre solaire au domaine d'absorption de la cellule. Pour cela, une couche mince, dite couche à conversion photonique est ajoutée à la cellule. Celle-ci permet soit de transformer deux photons de basse énergie en un photon de haute énergie, dans un processus dit de « up-conversion » ou de transformer un photon de haute énergie en deux photons de basse énergie, dans un processus dit de « down-conversion » [6].

Les systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse pourraient contribuer à l'obtention de couches à conversion par « down-conversion ». Trupke et al. [7] ont estimé que pour un cas idéal, dans le cas de la « down-conversion », le rendement maximal pourrait atteindre 39,63%, ce qui représente une augmentation de près de 10% par rapport au rendement maximal estimé par Shockley et Queisser [5].

La position de la couche à conversion photonique par rapport à la cellule solaire est importante. Dans le cas de la downconversion, la couche à conversion photonique doit être placée en face avant de la cellule solaire afin de pouvoir absorber les rayonnements à haute énergie avant cette dernière. Cependant, les photons réémis après le processus de conversion le sont de manière isotrope. Il n'y a donc que la moitié des photons émis qui pourront être captés par la cellule solaire. Afin de limiter les pertes, il est possible de jouer sur l'indice de réfraction de la couche. Si la couche a un indice compris entre celui du milieu et celui de la cellule solaire, les pertes sont réduites à un cône, dont la taille diminue avec l'augmentation de la différence d'indice entre l'air et la couche.

Différentes approches ont été proposées dans la littérature pour réaliser la conversion photonique. La première est la multiplication du nombre de porteurs au sein de nanocristaux semi-conducteurs. Dans ce cas, un photon de haute énergie crée des porteurs dits « chauds » dans les nanocristaux. La relaxation de ces porteurs chauds peut donner lieu à l'émission de deux photons de plus basse énergie : la relaxation intrabande permet la création d'une seconde paire électron-trous, et le second photon est émis lors de la recombinaison de l'exciton.

La multiplication de porteurs a été observée pour plusieurs systèmes tels que PbSe [6,8] CdSe [9] PbTe [10], et InAs [11]. Pour que ce phénomène soit efficace, il faut que la multiplication des porteurs ait un rendement élevé. Cependant, d'autres effets compétitifs tels que l'effet Auger ou la relaxation intrabande par émission de phonons entrent en jeu et limitent l'efficacité du processus. Au final, il a été montré que la multiplication de porteurs au sein des nanocristaux semi-conducteurs n'augmente que faiblement le rendement des cellules solaires.

Une autre technique possible est le « découpage de photons », ou quantum cutting en anglais, possible dans le cas d'un matériau dopé à l'aide d'ions optiquement actifs tels que des terres rares. Le découpage de photons est possible avec une seule terre rare [12–15] qui va émettre deux photons de basse énergie après avoir été excitée par un photon de haute énergie, cependant les rendements obtenus sont faibles. Une façon d'améliorer ce rendement est d'utiliser un couple de terres rares. Dans ce cas, le photon de haute énergie sera absorbé par un ion donneur, qui transférera l'énergie à un ou deux ions accepteurs, selon le principe représenté Figure 1-2.

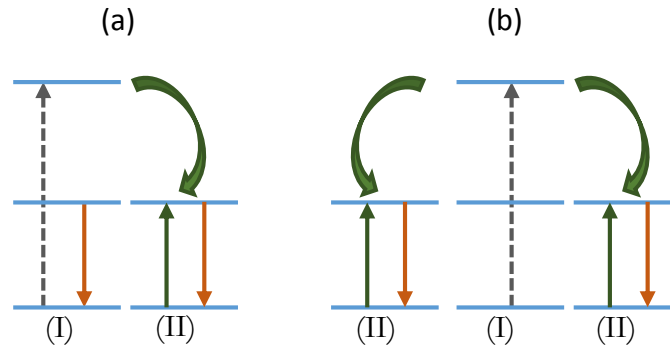


Figure 1-2 Schéma de principe du transfert d'énergie entre ions de terres rares

Considérons tout d'abord le cas de la Figure 1-2(a). Après avoir été excité, l'ion (I) se désexcite partiellement vers l'état intermédiaire. Ce processus conduit à l'excitation de l'ion (II). La désexcitation de l'ion (II) ainsi que la désexcitation de l'ion (I) de l'état intermédiaire à l'état fondamental conduit à l'émission de deux photons de plus basse énergie. Dans le cas du processus décrit en (b), la désexcitation de l'ion (I) vers l'état fondamental peut permettre d'exciter deux ions (II) qui chacun émettent un photon (Figure 1-2(b)).

Par ce mécanisme, le rendement maximal théorique est de 200%, c'est-à-dire 2 photons de basse énergie produits pour un photon de haute énergie absorbé. Pour cela, il faut que la transition de l'ion donneur ait une valeur au moins deux fois plus élevée que la transition. Le premier couple de terres rares testé a été $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ insérées dans une matrice de LiGdF_4 [16] et GdF_3 [17]. Dans ce cas, des rendements de l'ordre de 190% ont été obtenus.

D'autres couples de terres rares ont également été étudiés tels que $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [18,19], $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [20,21] ou $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [22,23]. Tous ces exemples ont également pour but la conversion de photons visibles en photons infrarouges. A chaque fois, l'efficacité de conversion est de l'ordre de 190%. Mais pour que le processus ait lieu, il faut d'abord qu'il y ait absorption de photons de haute énergie. Or, les sections efficaces d'excitation de la plupart des terres rares sont généralement faibles (10^{-21} cm^2). Le cérium est une terre rare intéressante car sa section efficace d'absorption est plus élevée que celle des autres terres rares. En effet, sa transition dans le domaine visible est une transition dipolaire électrique $5d-4f$ autorisée par les règles de sélection. Elle possède une section efficace d'excitation de l'ordre de 10^{-18} cm^2 [24], soit 3 ordres de grandeurs plus élevée que celle des transitions généralement constatée pour les autres ions de terres rare. Dans notre cas, nous allons considérer le couple de terres rares (Ce, Yb). En effet, l'ytterbium est caractérisé par une transition intra- $4f$ à une énergie de 1,26 eV, qui correspond à une énergie juste supérieure à celle du gap du silicium.

Le couple Ce^{3+}/Yb^{3+} a été étudié dans plusieurs matrices différentes. Chen et al. [24] se sont intéressés au cas d'une matrice de verre contenant du Bore. La conversion photonique a été mise en évidence, l'efficacité du rendement a été évaluée à 74% et le rendement quantique à 174%. Ueda et al. [25] se sont intéressés à la matrice YAG, où un transfert d'énergie des ions Ce^{3+} vers les ions Yb^{3+} a été mis en évidence. La matrice de YBO_3 a été étudiée par Chen et al. [26]. Dans ce cas, le rendement quantique obtenu est de 175%.

Van der Kolk et al. [27] ont montré que dans le cas d'une matrice de $NaLaF_4$, le transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Yb^{3+} se fait via un transfert de charges. Zhou et al. [28] ont obtenus des rendements de conversion entre 161% et 194% dans une matrice d' Y_2SiO_5 . Enfin pour les chalcogénides, Gao et al. [29] ont obtenu un rendement de conversion plus faible de l'ordre de 119%. Les études citées précédemment mettent en évidence la présence d'un couplage entre Ce^{3+} et Yb^{3+} possédant un rendement supérieur à 100%. Jusqu'à présent, à notre connaissance, aucune étude concernant le codopage (Ce,Yb) d'une matrice d'oxyde de silicium n'a été menée.

Dans ce travail de thèse, nous allons étudier la possibilité d'un transfert d'énergie entre ions Ce^{3+} et ions Yb^{3+} dans une matrice de SiO_2 . Le couple Ce^{3+}/Yb^{3+} a des propriétés intéressantes pour l'application des couches à conversion photonique :

- Le cérium a une forte section efficace d'absorption, et une bande de luminescence large, et située dans le domaine UV-Bleu, permettant d'absorber de façon optimale les photons de haute énergie.
- L'émission des ions Yb^{3+} est à une énergie située juste au-dessus de la valeur du gap du silicium. Les pertes sont donc minimales.

L'étude présentée ici porte sur une matrice de SiO_2 . Ce choix est justifié par plusieurs raisons :

- Elle est transparente aux photons du spectre solaire
- Elle est parfaitement compatible avec la technologie à base de silicium et son coût est faible.
- Enrichie en silicium, cette matrice peut permettre d'adapter l'indice de réfraction afin d'optimiser l'émission de photons vers la cellule.

1.1.3 Eclairage

Le dopage avec des terres rares est utilisé depuis les années 60 pour l'amélioration des propriétés optiques dans le domaine visible. Dans un premier temps, les terres rares ont été utilisées pour le développement des lasers à solides. Peu après la mise au point du premier laser à rubis ($Al_2O_3:Cr^{3+}$) par Maiman en 1960 [30], Snitzer a proposé en 1961 un laser à base de verres de baryum dopé Nd^{3+} [31], puis Sorokin en 1962 a réalisé un laser basé sur un cristal de SrF_2 dopé Sm^{2+} [32]. D'autres lasers à base d'ions de terres rares ont depuis été mis au point tels que le laser $Y_2Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (ou YAG : Nd^{3+}), possédant une très forte puissance. Plus récemment, l'intérêt s'est porté sur l'ion Yb^{3+} afin de réaliser des lasers à impulsion femtoseconde à forte puissance moyenne, pompés par diode laser [33].

Les terres rares peuvent également être utilisées dans l'élaboration de luminophores (émetteurs de lumière). Ainsi les tubes fluorescents trichromatiques utilisent la superposition de l'émission de trois terres rares dans le bleu ($BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ [34]), le vert ($YGdBO_3:Tb^{3+}$ [35]), et le rouge ($YGdBO_3:Eu^{3+}$ [36]).

Depuis les années 2000, un intérêt grandissant a concerné les éclairages électroluminescents ou SSL (pour *Solid State Lighting*). Beaucoup de pertes énergétiques ont lieu dans les lampes à incandescence ou les lampes à fluorescence à cause de pertes thermiques ou d'un décalage Stokes élevé. Par contre, dans le cas des SSL, l'efficacité lumineuse est bien meilleure, la consommation énergétique est plus basse, et la durée de vie est accrue par un facteur 50 par rapport à l'éclairage classique. Les diodes actuelles sont à base de semi-conducteurs III-V et II-VI, et plus récemment des diodes organiques (OLED pour *Organic Light Emitting Device*) sont apparues.

Les diodes blanches actuelles sont composées d'une diode émettant dans le bleu (généralement InGaN) couplée à un luminophore jaune tel que $[Y_{1-x}Gd_x]_3[Al_{1-y}Ga_y]_5O_{12} : Ce$ (YAG :Ce) [37]. Le prix Nobel de Physique 2014 a été remis à Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura pour la mise au point de la LED bleue. Une diode électroluminescente à base de GaN émet à 370 nm alors qu'une diode à base de $In_xGa_{1-x}N$ émet jusque 470 nm selon sa teneur en indium. Elle émet donc dans le domaine bleu. Le luminophore quant à lui possède une bande d'émission large dans le domaine jaune [37,38], qui peut être ajustée en variant ses teneurs en gallium et en gadolinium. Cependant les luminophores utilisés à l'heure actuelle présentent différents défauts comme une faible absorption ou une instabilité chimique au cours du temps [39].

Le développement de diodes à base de silicium est intéressant, car cela permettrait de développer des LED à un coût plus réduit qu'à l'heure actuelle. Divers nitrures et oxynitrures de silicium ont déjà été envisagés dans le but de développer des LED blanches [39]. Contrairement à la majorité des transitions optiques dans les terres rares, le cérium possède une transition autorisée par les règles de sélection, et donc on s'attend à une forte intensité de luminescence de sa part. De plus, cette transition correspond à une émission dans le domaine du violet-bleu, aux environs de 400nm. Des films minces d'oxyde de silicium dopés au cérium pourraient donc être de bons candidats pour la réalisation de diodes bleues en filière silicium. Dans ce cas, ils pourraient prendre le relai des diodes InGaN et associés à un luminophore complémentaire, une luminescence blanche serait possible.

Une autre technique permettant d'obtenir de la lumière blanche est l'utilisation de plusieurs luminophores, émettant dans le bleu, le vert et le rouge. Ainsi, une autre structure envisageable est la formation d'une LED entièrement à base de silicium, comportant plusieurs structures multicouches dopées avec différentes terres rares émettant dans le bleu (Ce^{3+}), le vert (Tb^{3+}), et le rouge (Eu^{3+}). Les couches seraient composées de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium contenant un excès de silicium, ces deux composés possédant une meilleure conductivité que la silice.

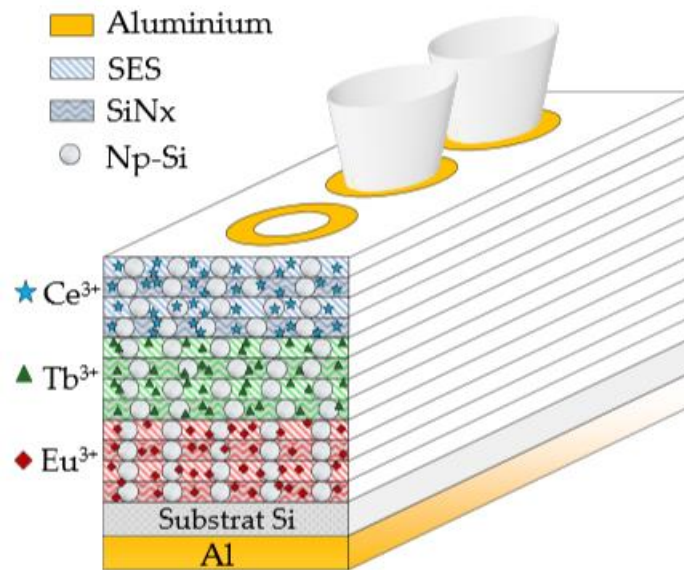


Figure 1-3 Représentation schématique d'un assemblage de trois diodes multicouches dopées avec différentes terres rares pour une émission verticale blanche.

1.2 Films luminescents à base de silicium

1.2.1 Propriétés optiques du silicium massif et effets de confinement

Il existe deux types de semi-conducteurs, classés selon la nature de leur gap, représentés sur la Figure 1-4. Les premiers sont des semi-conducteurs à gap direct, comme dans le cas de InP ou GaAs. Dans ce cas, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont localisés au même point de la zone de Brillouin. Dans ce cas, un électron du bas de la bande de conduction peut se recombiner avec un trou du haut de la bande de valence possédant le même vecteur d'onde $\vec{k}$. Ceci donne lieu à l'émission d'un photon d'énergie correspondant à l'énergie du gap.

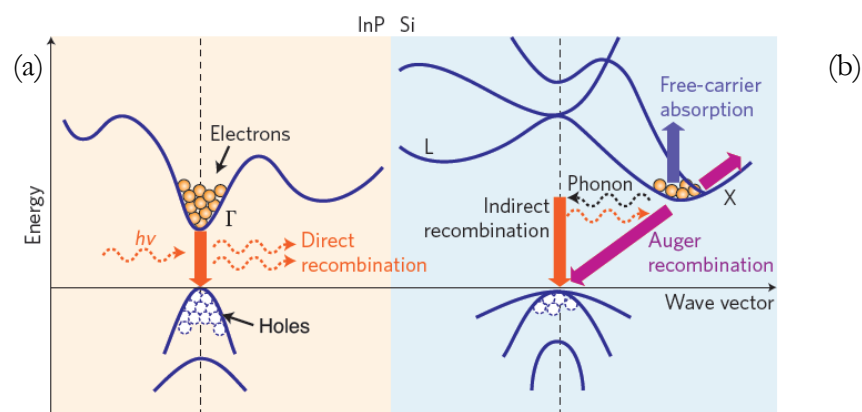


Figure 1-4 Structures de bandes de InP (a) et de Si (b). Extrait de [40].

Le silicium massif est un semi-conducteur à gap indirect. Dans ce cas (Figure 1-4(b)), le maximum de la bande de valence ne coïncide plus avec le minimum de la bande de conduction.

Un phonon est donc nécessaire pour assurer la conservation de l'impulsion lors de la recombinaison d'une paire électron-trou. La probabilité d'interaction à trois particules, à savoir électron, trou et phonon, est très faible et donc le taux de recombinaison W_{rad} des phénomènes radiatifs est plus faible que le taux de recombinaison des phénomènes non radiatifs $W_{non\ rad}$. Le rendement radiatif η est défini selon :

$$\eta = \frac{W_{rad}}{W_{rad} + W_{non\ rad}} \quad (1-1)$$

Ainsi, le silicium massif a un faible rendement radiatif à température ambiante de l'ordre de 10^{-6} . On peut noter que l'émission radiative est en compétition avec d'autres phénomènes tels que la recombinaison Auger et l'absorption des porteurs libres, également présent à température ambiante. A basse température, le taux de recombinaisons non radiatives est beaucoup plus faible, et donc la luminescence du silicium est plus efficace, mais reste faible [41–45]. La nécessité de se placer à basse température limite l'utilisation du silicium en tant qu'émetteur optique. De plus, la valeur de son gap étant de 1,1 eV, cela limite le domaine d'émission au domaine infra-rouge. De nombreuses voies ont été explorées afin d'obtenir de l'émission optique dans un matériau à base de silicium. Une des voies possibles consiste à réduire la dimensionnalité en nanostructurant le silicium [46–50].

Lorsqu'un nanocristal de silicium est d'une taille inférieure au rayon de Bohr de l'exciton, soit environ 5 nm, les porteurs de charges sont spatialement confinés. Cet effet est représenté sur les schémas de la Figure 1-5. En vertu du principe d'incertitude d'Heisenberg, la forte localisation de la fonction d'onde dans l'espace direct entraîne un étalement de la fonction d'onde dans l'espace des k , ce qui favorise une transition avec émission de photons. La réduction de la taille et le confinement spatial qui en résulte limitent la recombinaison des excitons via des défauts, comme c'est le cas dans le silicium massif. La relaxation des règles de sélection et le confinement spatial expliquent le rendement radiatif élevé des nanostructures de silicium. Par conséquent, la probabilité de recombinaison radiative sera plus élevée.

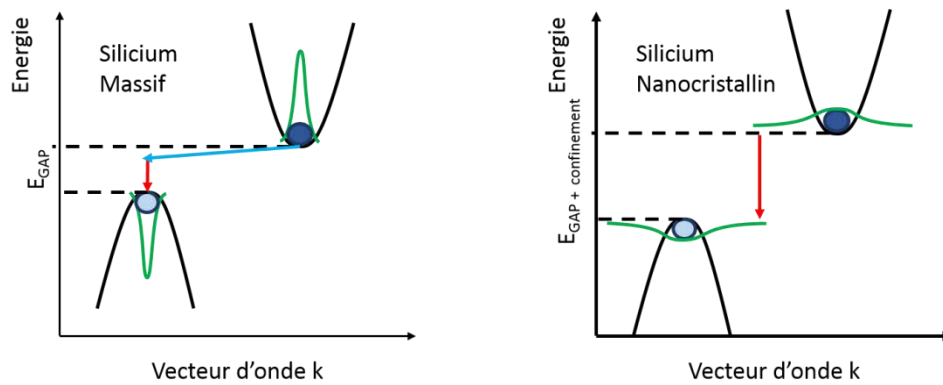


Figure 1-5 Recombinaison d'une paire électron-trou dans le cas du silicium massif (a) et dans le cas du silicium nanocristallin (b)

De plus, la réduction des dimensions du nanocristal va modifier la valeur du gap. En effet, le confinement des porteurs de charge dans le cristal peut être vu comme le cas d'une particule dans une boîte, dont les niveaux d'énergie E_{n_x, n_y, n_z} dans un système tridimensionnel sont définis de la façon suivante :

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi^2 n_x^2}{L_x^2} + \frac{\pi^2 n_y^2}{L_y^2} + \frac{\pi^2 n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (1-2)$$

Où n_x, n_y, n_z sont des entiers positifs, m est la masse de la particule, et L_x, L_y, L_z sont les dimensions de la boîte dans les 3 directions de l'espace. Si l'on considère le modèle d'une particule sphérique de diamètre d , confinée dans un potentiel infini, l'énergie de confinement est donnée par [51]

$$E_{confinement} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \frac{4\pi^2}{d^2} \quad (1-3)$$

Et l'énergie de la transition vaudra alors

$$E = E_0 + E_{confinement} \quad (1-4)$$

Où E_0 est la largeur de la bande interdite dans le cas du silicium massif, d est la taille caractéristique de la structure, et m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron et du trou.

1.2.2 Elaboration et luminescence de silicium nanostructuré

1.2.2.1 Silicium poreux

Le silicium poreux a été le premier système pour lequel la photoluminescence a pu être observée dans le visible à température ambiante sous excitation UV [47]. Il est obtenu par dissolution électrochimique de silicium cristallin dans un bain d'acide fluorhydrique. Après ce traitement, le silicium est composé de filaments de silicium oxydés en surface, séparés par des pores de taille variable. L'hydrogène de l'acide fluorhydrique permet de passiver les liaisons pendantes du silicium [52]. L'exposition à l'air va oxyder progressivement les filaments de silicium [53] qui vont alors correspondre à des grains de silicium entourés d'oxyde [54]. Ce système possède d'excellentes propriétés de luminescence dans le visible à température ambiante. Cependant, il présente une bande de luminescence large, et ce n'est pas un matériau stable. De plus, la méthode d'élaboration n'est pas compatible avec la microélectronique actuelle. D'autres techniques ont ensuite été développées pour obtenir des nanocristaux de silicium dans des films d'oxyde de silicium [55], de nitrure de silicium [56] ou les multicouches comme Si/SiO₂ [57], Si/CaF₂ [58] et SiO/SiO₂ [59]. Dans la suite, nous allons nous focaliser sur les oxydes de silicium contenant des nanocristaux de silicium.

1.2.2.2 Nanocristaux de silicium dans un film mince d'oxyde de silicium

a. Méthodes d'élaboration

Plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature pour former des nanocristaux de silicium dans une matrice d'oxyde de silicium. L'implantation ionique consiste à implanter des ions de silicium à haute énergie dans des films minces d'oxydes de silicium [55,60,61]. La

concentration d'ions implantés et le profil d'implantation peuvent être contrôlés grâce à la dose d'irradiation et en ajustant l'énergie d'implantation. Lorsque la dose d'implantation de silicium est suffisante, un recuit à haute température ($> 1000^{\circ}\text{C}$) permet la diffusion des ions de silicium dans le film, qui précipitent alors sous forme de nanocristaux. La taille des nanocristaux peut être ajustée en modifiant la quantité de silicium implantée.

Une autre façon d'obtenir des nanocristaux de silicium dans un oxyde de silicium est d'élaborer des films mince d'oxyde de silicium contenant un excès de silicium. En effet, selon le diagramme de phase de Si-O (Figure 1-6) établit par Schnurre et al. [62], la silice sous stoechiométrique SiO_x se décompose en quartz et en silicium lorsqu'elle est recuite à une température inférieure à 1145°C . Dans notre cas, cela va permettre la formation de nanocristaux de silicium dans une matrice de silice, selon l'équation de démixtion suivante [63,64] :



L'excès de silicium s'agglomère pour former des particules dont la taille dépend de la surconcentration en silicium. Une composition de l'ordre de $\text{SiO}_{1.5}$ conduit à des nanocristaux de silicium de taille approximative de 3 à 4 nm. Ces derniers sont dispersés dans une matrice amorphe de SiO_2 . En contrôlant la stœchiométrie de la matrice, il est possible de contrôler l'excès de silicium, et donc la taille des nanocristaux. En effet, les agrégats de silicium seront d'autant plus petits que l'excès de silicium présent dans la matrice sera faible (x proche de 2). Il est possible d'élaborer de tels systèmes par évaporation [64], pulvérisation cathodique [65], ou PECVD [63].

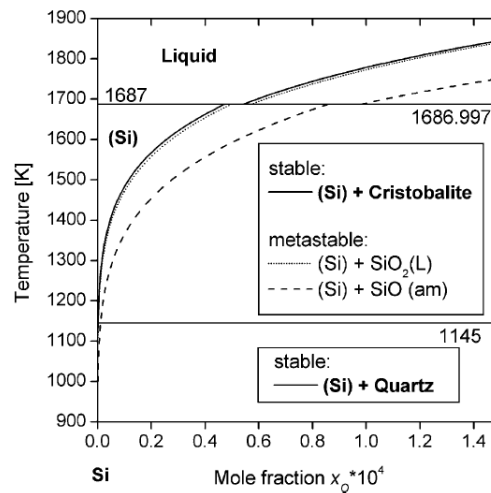


Figure 1-6 Diagramme de phase calculé partiel de Si-O . D'après [62].

Une façon de contrôler la taille des agrégats de silicium est l'élaboration de multicouches Si/SiO₂ ou SiO/SiO₂. La taille des grains de silicium est limitée par la taille de la couche active, à savoir Si ou SiO selon le cas. Le couche de SiO₂ sert de couche barrière, et empêche la diffusion du silicium. Dans les multicouches Si/SiO₂, la cristallisation des agrégats de silicium amorphes déposés est obtenue après un traitement thermique. Un recuit est également nécessaire dans le cas des multicouches SiO/SiO₂ afin de provoquer la démixtion au sein de la couche de SiO. La

présence de la couche barrière limite la croissance des nanocristaux dans la direction perpendiculaire aux couches, et réduit la distribution de tailles des nanocristaux.

Dans ce travail de thèse, les films élaborés seront des couches minces d'oxyde de silicium contenant un excès de silicium variable, obtenus par évaporation. La formation des nanocristaux est obtenue par une démixtion après un recuit à haute température.

b. Propriétés de luminescence

Le confinement provoque une augmentation de la valeur du gap au sein des nanocristaux de silicium, et donc un décalage de l'émission optique vers le domaine rouge-proche infrarouge. La valeur du gap des nanocristaux de silicium étant dépendante de leur taille, cela conduit à une dépendance de leur longueur d'onde d'émission avec leur taille. Cet effet est illustré sur la Figure 1-7.

Bien qu'un gain optique ait été obtenu avec des systèmes contenant des nanocristaux de silicium [66,67], ces derniers n'ont, à notre connaissance, pas d'application en tant qu'émetteur optique. De plus, le domaine spectral d'émission du silicium reste limité à une bande comprise entre 600 et 850 nm. Afin d'augmenter l'étendue spectrale d'émission des composés à base de silicium, le dopage avec des ions optiquement actifs tels que les terres rares a été envisagé.

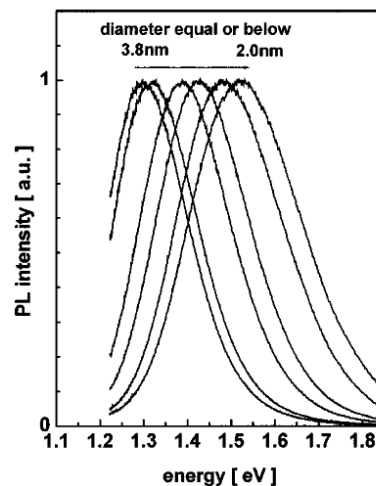


Figure 1-7 Evolution de l'énergie du maximum de luminescence avec la diminution de la taille des nanocristaux de silicium [59].

1.3 Films d'oxydes de silicium dopés aux terres rares

1.3.1 Propriétés des terres rares

1.3.1.1 Généralités

Les terres rares sont un groupe de 17 éléments présentant les mêmes propriétés physico-chimiques, à savoir le scandium, l'yttrium et les 15 lanthanides. Contrairement à ce que leur nom laisse à penser, ce sont des éléments relativement abondants dans la croûte terrestre, à l'instar du cérium aussi commun que le cuivre. La Figure 1-8 illustre ces faits et représente l'abondance relative de différents éléments dans la croûte terrestre.

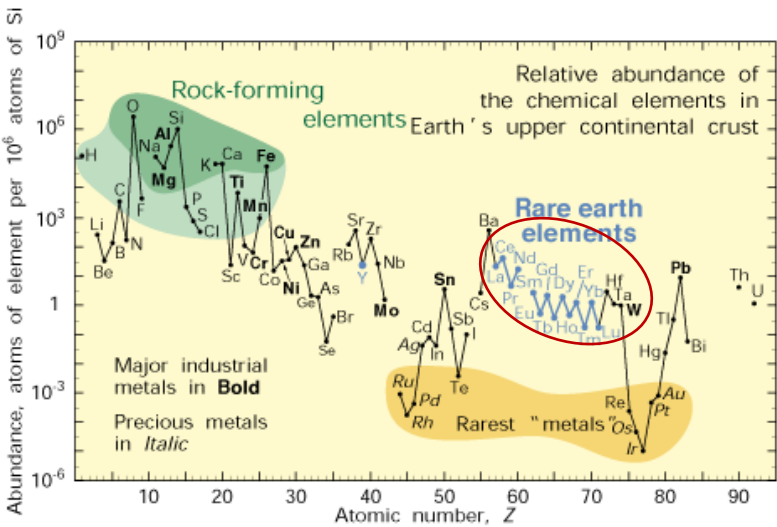


Figure 1-8 Abondance relative des éléments dans la croûte terrestre. Tiré de [68].

Les terres rares possèdent des propriétés physico-chimiques voisines car elles partagent une structure électronique similaire. Leurs couches externes, $5s$, $5p$ et $5d$ sont remplies alors que leur couche interne $4f$ est incomplète. Les électrons situés sur les niveaux $4f$ sont écrantés par les couches externes, et sont donc peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome.

Lorsque les terres rares sont insérées dans une matrice, elles vont passer généralement à l'état trivalent (TR^{3+}), mais les états divalent (TR^{2+}) et tétravalent (TR^{4+}) sont également rencontrés pour certaines d'entre elles. La majorité des transitions électroniques sont des transitions entre niveaux $4f$ car ce sont elles qui sont partiellement remplies.

1.3.1.2 Niveaux d'énergie des terres rares

La dégénérescence des niveaux $4f$ d'un ion de terre rare de configuration $4f^n$ sera $C_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n)!}$. Plusieurs interactions peuvent contribuer à lever la dégénérescence de ces niveaux. Pour cela, considérons l'hamiltonien de l'ion libre

$$H_{libre} = H_0 + H_e + H_{SO} \quad (1-6)$$

Les trois contribution de l'hamiltonien libre s'écrivent sous la forme suivante :

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z^* e^2}{r_i}, H_e = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, H_{so} = \sum_i^N \zeta(r_i) s_i \ell_i \quad (1-7)$$

H_0 correspond à l'énergie cinétique des N électrons situés dans le niveau $4f$ et situés dans un potentiel d'un noyau de charge Z , dans l'hypothèse du champ central. Les électrons des couches internes écrantent une partie du potentiel et seul un potentiel effectif Z^* est réellement perçu par les électrons du niveau $4f$. Le terme H_e correspond à la répulsion coulombienne entre paires d'électrons du niveau $4f$, enfin H_{so} correspond à l'interaction spin-orbite. Les termes H_e et H_{so} sont traités comme des perturbations du terme principal H_0 et conduisent à deux levées de dégénérescence successives (Figure 1-9). Il est possible de définir le moment orbital total $\vec{L}$, le moment de spin total $\vec{S}$, et le moment total $\vec{J}$ tels que

$$\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i, \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i, \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, |L - S| \leq J \leq |L + S| \quad (1-8)$$

L'application du terme H_e conduit à la séparation des niveaux $4f$ en termes de la forme ^{2S+1}L , et le terme d'interaction spin-orbite H_{SO} décompose chaque terme en sous-niveau de la forme $^{2S+1}L_J$ qui possèdent une dégénérescence de $(2J+1)$. Pour déterminer le niveau fondamental, il faut utiliser la troisième règle de Hund : lorsque la couche externe est à moitié pleine ou moins, le niveau de plus faible énergie est celui qui minimise J , sinon, le niveau de plus faible énergie est celui qui maximise J .

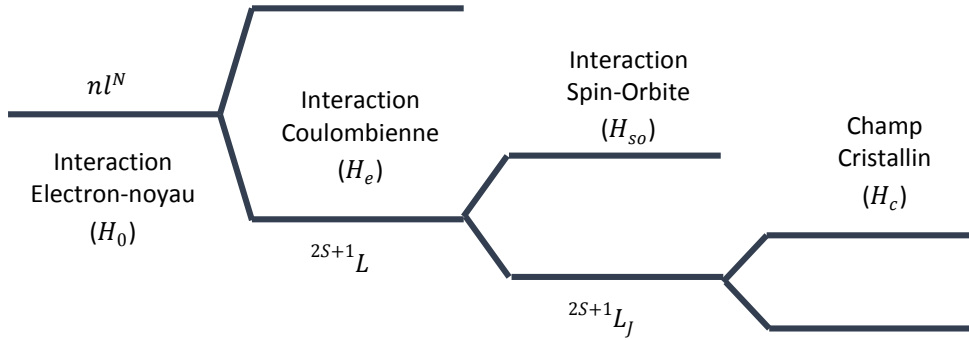


Figure 1-9 Levée de dégénérescence au sein des niveaux $4f$ des terres rares sous l'influence des différents champs.

Une fois l'ion inséré dans une matrice hôte, il va subir l'influence de son champ cristallin, qui va contribuer à lever la dégénérescence. Il sera modélisé à l'aide d'une perturbation supplémentaire H_C sur l'hamiltonien. Dans les matrices d'oxydes de silicium amorphe, l'environnement des ions est très complexe et donc il est impossible de déterminer le diagramme d'énergie précis en tenant compte du champ cristallin. L'effet du champ cristallin est cependant faible pour les électrons du niveau $4f$ puisqu'ils sont écrantés par les électrons des couches $5s$ et $5p$. Par contre, les niveaux $5d$ du cérium seront sensibles au champ cristallin et donc, les transitions $5d \rightarrow 4f$ seront affectées par une modification de leur environnement.

Ces levées de dégénérescence du niveau $4f$ pour toutes les terres rares sont représentées sur la Figure 1-10. Un large éventail de transitions, correspondant à des émissions allant de l'infrarouge à l'ultraviolet sont disponibles. Ces transitions présentent un fort intérêt pour des applications optiques. Nous allons maintenant nous intéresser aux règles de sélection régissant ces transitions.

Les transitions entre niveaux $4f$ sont de type dipolaire électrique [69]. D'après la règle de Laporte [70], ce type de transitions est interdit entre niveaux de même parité dans le cas d'un ion isolé.

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (1-9)$$

$$\Delta L = \pm 1 \quad (1-10)$$

$$\Delta M = 0, \pm 1 \quad (1-11)$$

$$\Delta S = 0 \quad (1-12)$$

En revanche, ces transitions peuvent avoir lieu si l'ion est inséré dans une matrice. En effet, l'ion terre rare réagit avec le champ cristallin. Celui-ci mélange les états possédant des

Intéressons-nous désormais plus particulièrement aux terres rares que nous allons utiliser au cours de cette thèse, à savoir le cérium et l'ytterbium.

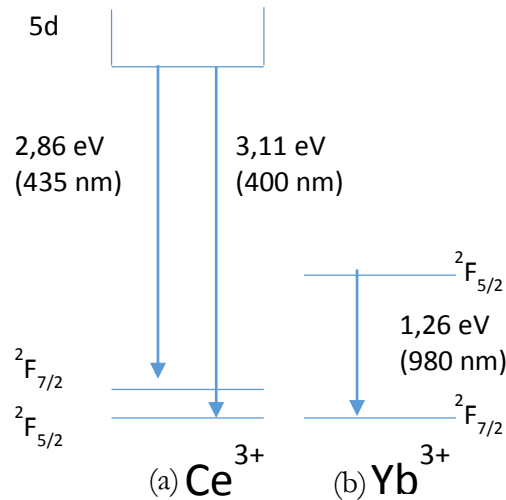


Figure 1-11 Schéma des niveaux d'énergie pour les ions (a) Ce^{3+} et (b) Yb^{3+} .

Le cérium neutre possède la structure électronique $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$. Les niveaux d'énergie du cérium trivalent, de structure électronique $4f^1 5s^2 5p^6$, sont représentés sur la Figure 1-11(a). La transition qui va nous intéresser est la transition entre niveaux $5d$ et $4f$. Cette transition possède plusieurs avantages :

- Elle se situe à haute énergie, et correspond à une émission dans le domaine violet-bleu, idéal pour des applications dans le domaine de l'éclairage. De plus, puisqu'elle est autorisée par les règles de parité, l'intensité de luminescence attendue est plus élevée que dans le cas de transitions entre niveaux $4f$.
- Elle possède également une forte absorption dans le domaine ultraviolet.

Le cérium peut être présent sous forme de Ce^{4+} qui est une autre forme stable. Cependant, il ne comporte aucun électron dans le niveau $4f$, et donc il n'y a plus de possibilité de transition dans le domaine de l'optique: il ne possède donc pas de propriétés optiques.

L'ytterbium neutre possède la structure électronique $[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$. L'ytterbium trivalent, de structure électronique $4f^{13} 5s^2 5p^6$ et représenté sur la Figure 1-11(b), présente quant à lui une transition entre niveaux $²F_{5/2}$ et $²F_{7/2}$ à une énergie de 1,26 eV. Cette transition étant à une valeur proche du gap du silicium massif, elle est idéale dans l'optique d'un transfert d'énergie.

1.3.2 Mécanismes de transfert d'énergie

Plusieurs mécanismes de transfert d'énergie peuvent se produire entre ions de terres rares, ou entre les terres rares et les nanocristaux de silicium [77]. La Figure 1-12 représente différents types de transferts entre un ion sensibilisateur S et un ion accepteur A, à savoir le transfert radiatif résonnant, le transfert non radiatif résonnant, le transfert non radiatif non résonnant, et la relaxation croisée. Dans le cas d'un transfert radiatif résonnant, l'ion donneur se désexcite en émettant un photon qui est réabsorbé par l'ion accepteur. Dans ce cas, l'accepteur absorbe une partie des photons émis par le donneur, et donc il modifie la forme du spectre d'émission du donneur. Pour un transfert non radiatif, le donneur se désexcite vers l'accepteur sans émettre de

photon. De plus, dans le cas d'un transfert non radiatif et non résonnant, l'excitation de l'accepteur nécessite une énergie inférieure à celle de la désexcitation du donneur, et donc un phonon assiste le processus. Enfin, dans le cas où le sensibilisateur et l'accepteur sont identiques un phénomène de relaxation croisée peut arriver.

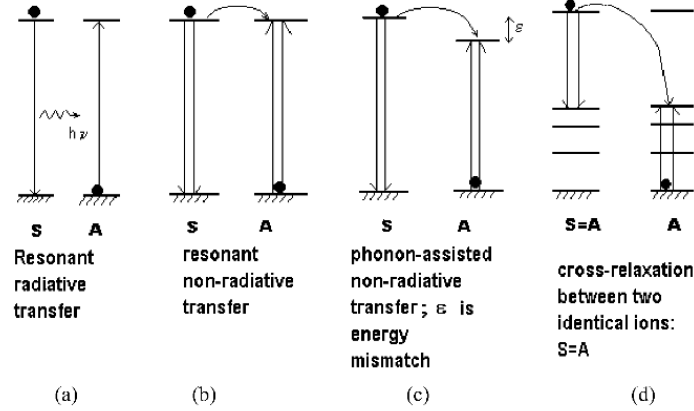


Figure 1-12 Différents processus de transfert d'énergie entre un donneur et un accepteur. D'après [77]

Dans le cas du transfert d'énergie entre terres rares non radiatif, et pour ce type de transfert, plusieurs mécanismes sont possibles : l'interaction magnétique, l'interaction d'échange, et l'interaction dipôle-dipôle. L'interaction magnétique est généralement négligée dans le cas des terres rares, nous allons donc décrire l'interaction d'échange et l'interaction dipôle-dipôle.

1.3.2.1 Interaction d'échange

L'interaction d'échange n'est possible que lorsque le donneur D et l'accepteur A sont suffisamment proches pour que leurs nuages électroniques se recouvrent, c'est donc un transfert à courte portée. La probabilité de transfert $P(R)$ pour une interaction d'échange entre donneur et accepteur est [78] :

$$P(R) \propto \exp\left(-\frac{2R}{r_0}\right) \quad (1-13)$$

Où r_0 est le rayon de Bohr effectif et R est la distance moyenne entre D et A, en supposant que toutes les orbitales ont la même dépendance radiale asymptotique $\exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)$. Cependant, dans le cas des terres rares, le rayon de Bohr r_0 est faible et petit devant la distance R . Dans ce cas, on peut considérer que l'interaction d'échange est négligeable.

1.3.2.2 Interaction électrostatique dipôle-dipôle : FRET

Le transfert d'énergie par résonance de type Förster [79] ou FRET (*Förster Resonance Energy Transfer*) est un transfert d'énergie non radiatif entre deux fluorophores, d'un donneur dans son état excité vers un accepteur situé à proximité. C'est une interaction de type dipôle-dipôle. Plusieurs conditions sont nécessaires pour que cette interaction soit possible :

- Le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur doivent se recouvrir.
- Le donneur et l'accepteur doivent être suffisamment proches

- Le donneur doit rester dans l'état excité suffisamment longtemps pour que le transfert puisse avoir lieu

L'efficacité de transfert E_{FRET} du transfert d'énergie entre donneur et accepteur s'écrit sous la forme

$$E_{FRET} = \alpha \left(\frac{R_0}{R} \right)^6$$

où R est la distance moyenne entre donneur et accepteur, et R_0 est le rayon de Förster, c'est-à-dire la distance pour laquelle l'efficacité du transfert est de 50%. La valeur typique de R_0 est de 5 à 10 nm.

Lorsque ce type de transfert se produit, l'intensité de luminescence du donneur diminue alors que celle de l'accepteur augmente. De plus, la durée du temps de vie de fluorescence du donneur diminue.

1.3.3 Propriétés optiques des terres rares dans le silicium et les oxydes de silicium

L'introduction des dopants optiquement actifs tels que Er^{3+} , Nd^{3+} , ou Ce^{3+} permet de modifier les propriétés optiques des matrices à base de silicium. Nous allons détailler dans cette partie les principaux résultats concernant le dopage des matrices d'oxyde de silicium avec des terres rares, en l'absence puis en présence de nanocristaux de silicium. Le dopage avec de l'erbium et du néodyme est présenté ci-dessous car seules ces deux terres rares ont été étudiées en relation avec la présence de nanocristaux de silicium.

a. Terres rares dans la silice

La solubilité des terres rares est très faible dans la silice. Ainsi, elle est de l'ordre de 0,1% pour l'erbium. Au-delà de cette concentration, des interactions entre les ions qui peuvent être délétères à leur luminescence peuvent se produire.

Le spectre de photoluminescence caractéristique de l'erbium est représenté sur la Figure 1-13(a). Il est composé d'un pic principal à 1,535 μm et d'un épaulement à 1,551 μm , caractéristiques de la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. L'intensité d'émission est limitée par la faible section efficace d'absorption et le temps de vie long. De plus, l'excitation de l'erbium dans ce système ne se fait que de manière directe, comme montré sur la Figure 1-13(b). Lorsque l'on fait varier la longueur d'onde d'excitation, l'intensité d'émission est maximale à 980 nm, ce qui correspond à l'excitation du niveau $^4\text{I}_{15/2}$ vers le niveau $^4\text{I}_{11/2}$. Il y a ensuite désexcitation non radiative vers le niveau $^4\text{I}_{13/2}$ puis retour vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ avec l'émission d'un photon à 1,54 μm .

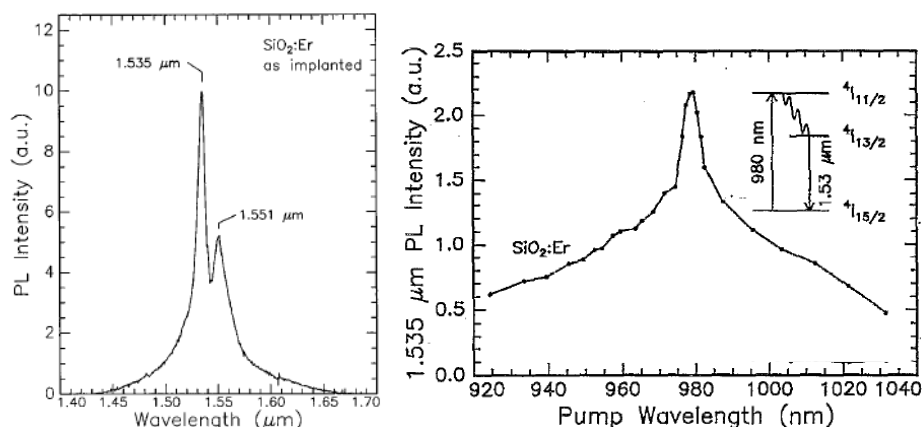


Figure 1-13 (a) Spectre de photoluminescence à température ambiante d'un échantillon de SiO₂ dopé à l'erbium. D'après [80]. (b) Spectre d'excitation de l'erbium dans la silice [81]

En ce qui concerne le néodyme, de la luminescence correspondant à ses transitions (à 920, 1100 et 1400 nm) a été observée dans des gels de silice [82] et dans des matrices d'oxydes de silicium préparées à l'aide de différentes techniques [83–85].

De manière générale, insérées dans la silice, les terres rares ne peuvent être excitées que de manière directe, il n'y a pas de transfert d'énergie par la matrice. De plus, à haute concentration, lorsque la limite de solubilité est dépassée, un phénomène de « concentration quenching » se produit, limitant la dose d'insertion des terres rares dans la silice, et donc leur intensité de luminescence.

b. Cérium dans la silice

Le dopage de la silice avec du cérium a été réalisée par méthode sol-gel [75,86–88]. Malashkevich et al. [75] obtiennent une forte luminescence, attribuée à deux centres optiquement actifs. La bande centrée à 380 nm correspond à des ions de Ce³⁺ avec des ions de Ce⁴⁺ en plus proches voisins. La bande centrée à 450 nm est attribuée à des ions de Ce³⁺ ayant des ions ce Ce³⁺ en plus proches voisins. Dans une autre étude [86], ces auteurs s'intéressent à l'étude de l'influence du recuit sous hydrogène de silice dopée au cérium. Pour des recuits entre 800°C et 1000°C, la quantité d'ions Ce⁴⁺ est réduite. Pour des recuits entre 1000°C et 1200°C, et pour de fortes concentrations en cérium, la formation de clusters de cérium est mise en évidence. De plus, deux nouveaux types de centres optiquement actifs du cérium sont mis en évidence, attribués à la formation de microcristaux de Ce₂O₃. Reisfeld et al. [87] caractérisent également la luminescence de silice dopée au cérium obtenue par méthode sol-gel. Pour une excitation à 337 nm, ces auteurs observent de la luminescence provenant à la fois du cérium et des défauts de la silice, entre 400 et 450 nm, la silice ayant un temps de vie plus long que la luminescence provenant du cérium. Pour une excitation à 308 nm, une émission attribuée à Ce³⁺ est détectée entre 350 et 380 nm. L'intensité maximale de luminescence est obtenue pour une concentration de 0,5% en cérium, un quenching de concentration est observé pour une concentration supérieure. Une autre équipe [88] a élaboré des verres contenant entre 0,1% et 1% de cérium. La luminescence sous excitation par des rayons X est maximale pour un échantillon dopé à 0,1%, et le temps de déclin de la luminescence du cérium est d'environ 50 ns. Dans une autre étude [89], ils ont mis en évidence la formation de CeO₂ pour une concentration en cérium supérieure à 0,5%, sous forme de nanocristaux, qui augmentent après un recuit sous atmosphère oxydante.

Xu et al. [90] obtiennent trois pics de luminescence à haute énergie : un lié aux défauts de la silice à 344 nm et deux autres liés au cérium à 357 nm et à 450 nm. Pour le cérium, une première bande d'émission à 357 nm, pour une excitation à 252 nm, est présente sur les échantillons recuits jusque 450°C et correspond à l'émission d'ions Ce^{3+} liés aux groupements OH résiduels de la silice. La bande à 450 nm, obtenue sous une excitation à 330 nm, apparaît pour un recuit supérieur à 700°C, atteint son maximum pour un recuit à 1000°C puis diminue, et correspond à l'émission de Ce^{3+} insérés dans la silice. Kroon et al. [91] attribuent la luminescence à 350 nm à faible température de recuit au cérium non inséré dans la matrice. Celle des ions Ce^{3+} dans la silice est centrée à 450 nm. Enfin, par cathodoluminescence, une luminescence est obtenue sur des échantillons recuits à l'air donc riches en Ce^{4+} , qui capturent un électron pour passer à l'état de Ce^{3+} et peuvent ainsi émettre.

La silice dopée avec du cérium est réalisée par méthode sol-gel. Une forte luminescence des ions Ce^{3+} est obtenue entre 380 nm et 450 nm, attribuée à la transition du niveau $5d$ vers le niveau $4f$. L'environnement chimique de Ce^{3+} a une forte influence sur sa longueur d'onde d'émission. Les principales limitations de la luminescence du cérium sont la présence de défauts dans la matrice, qui agissent comme des centres de recombinaisons non radiatives, et le passage d'une partie des ions de Ce^{3+} sous la forme de Ce^{4+} , non optiquement actif.

c. Silicates de cérium

Les silicates de cérium sont des composés mixtes contenant du cérium, du silicium et de l'oxygène, et sont obtenus à haute température. Les principaux composés évoqués dans la littérature sont $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [92–100], Ce_2SiO_5 [93], $\text{Ce}_{4,667}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ [96], et CeSiO_4 [101]. Dans tous ces composés à l'exception de CeSiO_4 , le cérium est présent sous forme d'ions Ce^{3+} . Le diagramme de phase à haute température Ce_2O_3 - $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est représenté sur la Figure 1-14 et montre la présence de ces différentes phases.

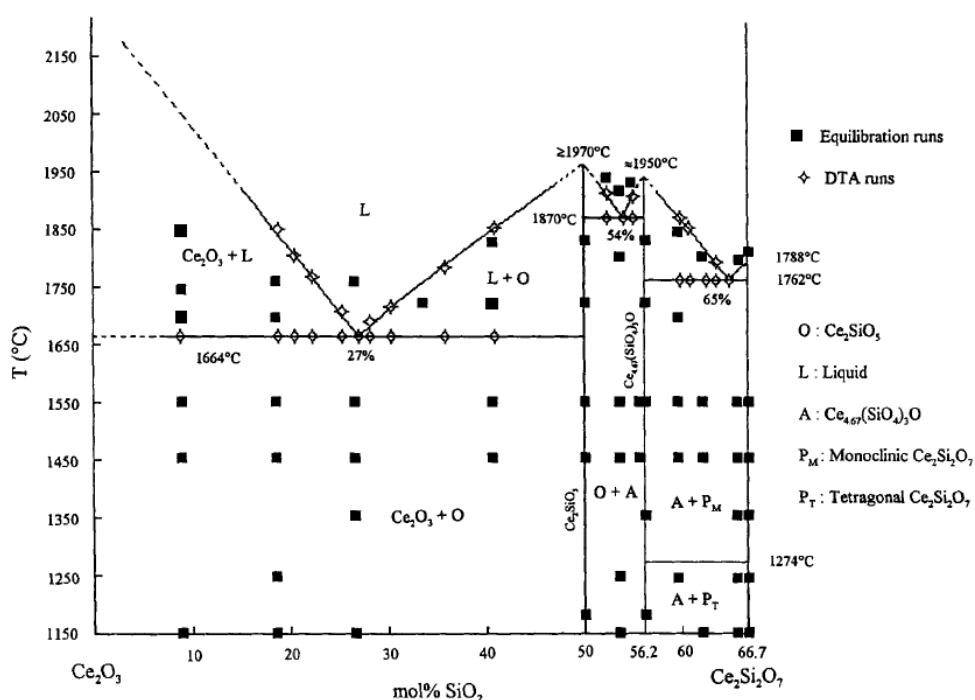


Figure 1-14 Diagramme de phase de la relation Ce_2O_3 - $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. D'après [94].

En ce qui concerne les disilicates de cérium, de composition $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, plusieurs polytypes existent. $\text{A-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ possède une maille unitaire tétragonale, $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ cristallise sous forme monoclinique, et $\text{Ce}_6[\text{Si}_4\text{O}_{13}][\text{SiO}_4]_2$ possède une maille unitaire orthorhombique. Ces silicates sont généralement obtenus par dépôt d'oxyde de cérium sur des substrats de silice ou de silicium et recuits à haute température. Pour tous les disilicates, une forte luminescence est observée dans le domaine bleu-violet, entre 350 nm et 450 nm.

Choi et al. [96] déposent par pulvérisation cathodique radiofréquence un oxyde de cérium sur un substrat de silicium (100). Les échantillons sont recuits entre 800°C et 1100°C sous atmosphère inerte. Ils observent une intense bande de luminescence à haute énergie, composée de deux contributions à 358 nm et à 388 nm uniquement pour les échantillons recuits à 1100°C. Les observations en microscopie électronique en transmission ont permis d'attribuer la luminescence à 358 nm à $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ tandis que la luminescence à 388 nm est attribuée à $\text{Ce}_{4,667}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$.

Kępiński et al. [97] imprègnent des substrats de SiO_2 d'une solution de CeO_2 colloïdale contenant des nanoparticules de CeO_2 de 5nm pour obtenir un dépôt de $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ et des composés de stœchiométrie $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Ce}_{4,667}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$. Ces échantillons sont recuits à haute température sous hydrogène ou à l'air, puis analysés par microscopie électronique en transmission à haute résolution et par spectroscopie de photoluminescence. Le film de $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ présente une luminescence à 400 nm qui augmente avec l'augmentation de la température de recuit. La microscopie révèle la formation d'un silicate, et la comparaison avec les films de stœchiométrie déterminée révèle que cette luminescence provient de $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, cristallisant sous une forme non encore mise en évidence jusque-là. De plus, contrairement à Choi et al [96], ils n'obtiennent pas de luminescence provenant du composé $\text{Ce}_{4,667}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$. Dans une seconde publication [98], la caractérisation structurale du silicate obtenu dans le cas des films $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ est faite par diffraction de rayons X, microscopie en transmission à haute résolution, Spectroscopies d'absorption infrarouge et Raman. Ces analyses indiquent que dans certains cas, le silicate cristallise sous forme de $\text{Ce}_6[\text{Si}_4\text{O}_{13}][\text{SiO}_4]_2$, par analogie avec la cristallisation des borosilicates de composition $\text{Ln}_3[\text{BSiO}_6][\text{SiO}_4]$. La Figure 1-15 représente les spectres de transmittance infrarouge de films contenant différents teneurs en cérium (72% en haut et 62% en bas). Selon la teneur en cérium, deux cristallisations différentes du silicate de cérium sont obtenues, à savoir $\text{A-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ pour une teneur en cérium de 72% et $\text{Ce}_6[\text{Si}_4\text{O}_{13}][\text{SiO}_4]_2$ dans le cas d'une teneur plus faible.

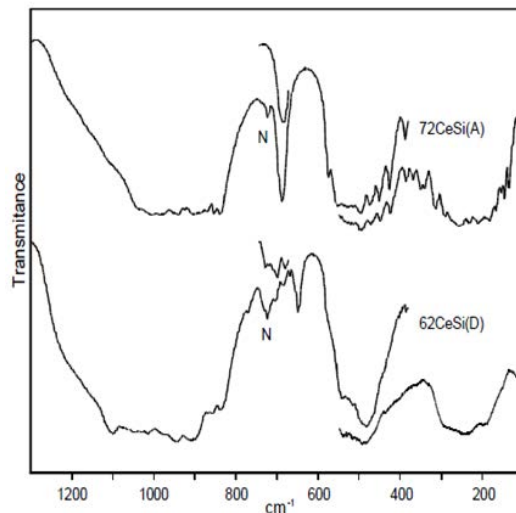


Figure 1-15 Spectres en transmission en infrarouge de CeO_2 nanocristallin déposé sur silice et recuit à différentes températures sous hydrogène recuits à 1100°C , d'après [98]. Le spectre du haut correspond à un échantillon contenant du A- $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Le spectre du bas correspond à un échantillon contenant $\text{Ce}_6\text{Si}_4(\text{SiO}_4)_2\text{O}_{13}$.

Enfin, Li et al. [100] s'intéressent à des oxydes de silicium, contenant un léger excès de silicium, dopés au cérium et élaborés par dépôt chimique en phase vapeur. Ils obtiennent une luminescence provenant du cérium, et ce pour des températures inférieures à 1100°C . Celle-ci augmente jusque 800°C , diminue jusque 1100°C , puis augmente fortement au-delà. La première phase d'augmentation est due à l'activation optique des ions Ce qui passent de Ce^{4+} à Ce^{3+} . La phase de diminution est attribuée à la précipitation du cérium dans le film. Enfin, la microscopie électronique en transmission à haute résolution révèle la formation d'un silicate de cérium compatible avec $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Ce}_{4,667}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$.

d. Terres rares dans des films minces d'oxyde de silicium contenant des nanocristaux de silicium

Les sections efficaces d'excitation des terres rares possédant des transitions intra- $4f$ sont généralement très faibles, d'où une faible intensité de luminescence. Cette dernière peut cependant être exaltée si les ions de terres rares sont insérés dans des matrices d'oxydes de silicium contenant des nanocristaux de silicium. Dans ce cas, les ions de terres rares peuvent être excités de façon indirecte via un transfert d'énergie à partir des nanocristaux de silicium.

L'insertion de terres rares dans des matrices de silice contenant des nanocristaux de silicium a été explorée afin d'améliorer les propriétés de luminescence des terres rares possédant des transitions intra- $4f$. L'erbium a également été inséré dans du silicium cristallin, où sa section efficace d'excitation effective est de l'ordre de 10^{-15}cm^2 , soit 6 ordres de grandeur supérieure à celle constatée dans la silice [102]. Dans ce cas, l'excitation de l'erbium n'est pas directe mais se fait via des porteurs générés au sein du silicium [81]. Cependant, les valeurs de gap du silicium et de l'erbium étant proches, la luminescence de l'erbium dans le silicium cristallin reste faible à cause de phénomènes de désexcitation non radiatifs, tels que le transfert inverse de l'erbium vers le silicium [80], ou des processus de type Auger.

Le dopage à l'erbium de films minces contenant des nanocristaux permet de bénéficier d'une matrice dans laquelle les effets de transfert inverse sont limités, car l'écart entre le gap de la

matrice et le gap du dopant est plus élevé que dans le cas du silicium cristallin. Les premières observations de l'augmentation de luminescence de l'erbium en présence de nanocristaux de silicium est faite par Kenyon et al. [103]. Outre l'émission à 1,54 μm provenant de la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ observée dans la silice, une seconde bande provenant de la transition $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et émettant à 980 nm est visible, montrant que l'excitation indirecte de l'erbium transite par des niveaux à plus haute énergie.

Plusieurs études ont montré que l'excitation [104–107] de l'erbium dans ce type de système passe par les nanocristaux de silicium. Ces derniers absorbent l'énergie, la transfèrent à l'erbium qui se désexcite en émettant des photons. La Figure 1-16 représente l'évolution simultanée de la luminescence des nanocristaux et de l'erbium avec l'augmentation de la teneur en erbium de la matrice. La diminution de l'intensité de luminescence du silicium simultanément avec l'augmentation de l'intensité de luminescence de l'erbium est un signe fort de la présence d'un couplage entre les nanocristaux de silicium et le dopant.

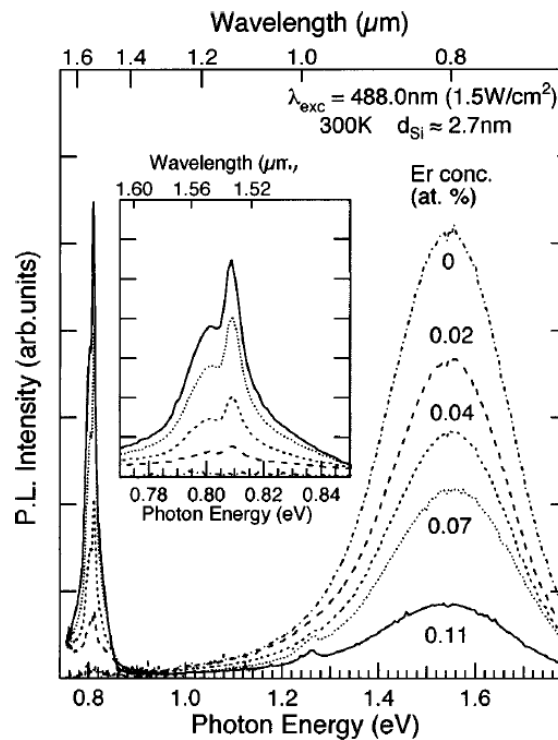


Figure 1-16 Evolution de la photoluminescence continue des nanocristaux de silicium et de l'erbium en fonction de la concentration en erbium. Tiré de [108].

Plusieurs hypothèses ont été émises concernant le mécanisme de transfert d'énergie des nanocristaux vers la terre rare. Les mécanismes de couplage ont principalement été décrits pour le couplage des nanocristaux de silicium avec l'erbium, qui est le système le plus étudié jusqu'à présent. Des interactions de type échange [109–111] et de type dipôle-dipôle [112,113] ont été évoquées. Certains résultats expérimentaux sont en accord avec une interaction d'échange avec une distance caractéristique d'interaction variant entre 0,5 nm dans le cas du silicium amorphe et 2-3 nm dans le cas du silicium cristallin [111]. Mais il est plus généralement admis que l'interaction entre les nanocristaux de silicium et le dopant se fait par interaction dipôle-dipôle [114,115]. L'étude menée par Heitmann et al. [112] sur des multicouches SiO/SiO₂ dopées Er suggèrent un transfert d'énergie de type Förster. En effet, chaque atome d'erbium est

au plus à 10 nm des nanocristaux de silicium les plus proches, et plusieurs caractéristiques d'un transfert d'énergie de type Förster ont été mises en évidence. Les processus de couplage entre les nanocristaux de silicium et l'erbium ont été modélisés par plusieurs équipes, et le modèle le plus connu est celui de Franzò et al. [114,115]. Ce modèle phénoménologique décrit le processus de l'excitation indirecte des ions erbium par les nanocristaux de silicium. Ce modèle tient compte de la présence de centres luminescents (CL), situés à l'interface entre les nanocristaux de silicium et la matrice de SiO₂, responsables de la luminescence à 800 nm. La désexcitation des nanocristaux de silicium peut se faire vers les CL ou les ions Er³⁺, le transfert vers Er³⁺ devenant prépondérant en augmentant la concentration en erbium.

Les évolutions temporelles de la population d'excitons N_{exc} , de concentration de centres luminescents dans l'état excité N_{CL}^* , et d'ions d'erbium dans l'état excité N_{Er}^* sont régies par les équations suivantes :

$$\frac{dN_{exc}}{dt} = \sigma\phi N - \frac{N_{exc}}{\tau}, \frac{dN_{CL}^*}{dt} = \frac{N_{exc}}{\tau_{tr}^{CL}} - \frac{N_{CL}^*}{\tau_{CL}}, \frac{dN_{Er}^*}{dt} = R^* - \frac{N_{Er}^*}{\tau_{Er}} \quad (1-14)$$

où σ est la section efficace d'absorption des nanocristaux de silicium, ϕ est le flux de photons d'excitation, N la concentration de nanocristaux de silicium, et τ est le temps de recombinaison des excitons. τ_{tr}^{CL} est le temps de transfert des nanocristaux de silicium vers les centres luminescents et τ_{CL} est le temps de déclin de luminescence des centres luminescents. R^* représente le taux d'excitation par couplage, permettant une excitation vers le niveau $4I_{13/2}$. τ_{Er} est le temps de déclin de la transition $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$. La résolution des équations dynamiques permet d'obtenir la population des ions Er³⁺ en régime stationnaire qui est donnée par

$$N_{Er}^* = \frac{\sigma_{eff}\tau_{Er}\phi}{1 + \sigma_{eff}\tau_{Er}\phi} \eta N_{Er} \quad (1-15)$$

où η correspond à la probabilité d'excitation de l'ion Er³⁺ vers l'état $4I_{13/2}$. σ_{eff} est une section efficace d'excitation effective s'exprimant sous la forme

$$\sigma_{eff} = \frac{\Lambda N \tau}{\tau_{tr}^{Er}} \sigma \quad (1-16)$$

où Λ est le volume typique dans lequel se déroule l'interaction entre les ions Er³⁺ et les nanocristaux de silicium et τ_{tr}^{Er} est le temps caractéristique de transfert de l'énergie de l'excitation vers un ion Er³⁺.

Le couplage entre les nanocristaux de silicium a également été mis en évidence avec le néodyme avec des nanoparticules de silicium amorphe [83,85,116] et des nanocristaux de silicium [84,117]. Dans les deux cas, une forte augmentation de la luminescence du néodyme a été constatée par rapport à la luminescence en l'absence de sensibilisateur. De plus, un effet de sensibilisation à haute énergie des ions Nd³⁺ par les nanocristaux de silicium a été mis en évidence en présence de nanocristaux [116,117].

En ce qui concerne le cérium, à notre connaissance, il n'y a à ce jour pas d'études concernant l'influence des nanocristaux de silicium sur la luminescence du cérium. Li et al. [100] étudient les propriétés de films de SiO_x contenant un léger excès de silicium et dopés au cérium,

mais il n'y a pas suffisamment de silicium dans leurs films pour provoquer l'apparition de nanocristaux. Ils étudient des films élaborés par ECR-PECVD (*Electron Cyclotron Resonance Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Les films contiennent entre 0,01 % et 0,9% de cérium et sont recuits entre 700°C et 1200°C sous un flux d'azote. L'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la température de recuit est toujours identique. La luminescence augmente jusqu'à un recuit à 800°C, ce qui est attribué au passage du cérium de la forme Ce^{4+} optiquement inactive vers Ce^{3+} optiquement actif. Le cérium étant évaporé à partir d'une cible de CeO_2 , une forte teneur en Ce^{4+} est attendue sur les films non recuits. Une seconde phase de diminution est observée pour des recuits entre 800°C et 1000°C. Celle-ci est attribuée à la précipitation des ions de Ce dans l'oxyde. Enfin le retour de la luminescence à haute température est attribuée à la formation de silicates de cérium. La formation des silicates est vérifiée par microscopie électronique en transmission à haute résolution. Les silicates sont cristallisés, et les distances interréticulaires sont compatibles avec la formation de $Ce_2Si_2O_7$ ou de $Ce_{4,667}(SiO_4)_3O$. De plus le silicate se forme préférentiellement à l'interface entre l'oxyde et le substrat de silicium.

Un transfert d'énergie du cérium vers les nanocristaux est envisageable et a été mis en évidence récemment [118]. Les nanocristaux de silicium sont obtenus grâce à l'élaboration de multicouches SiO/SiO₂. Le dopage au cérium est effectué par le dépôt d'une couche de CeF_3 préalable et/ou suivant le dépôt des multicouches SiO/SiO₂. La diffusion du cérium est assurée par un traitement thermique. Le dopage au cérium permet un accroissement de l'émission lumineuse des nanocristaux de silicium, augmentant avec l'augmentation de la teneur en cérium. Cet accroissement est attribué à la présence d'un transfert d'énergie du cérium vers les nanocristaux de silicium. Cependant dans cette étude, l'intérêt n'est porté qu'aux propriétés de luminescence du silicium. Ainsi, même si l'augmentation du gain optique du silicium est démontrée, l'évolution de l'intensité de luminescence des ions Ce^{3+} et de son temps de déclin auraient pu apporter des arguments supplémentaires pour appuyer la présence d'un transfert d'énergie du cérium vers les nanocristaux de silicium. Les spectres d'excitation de photoluminescence du cérium et des nanocristaux auraient également pu fournir des informations supplémentaires.

Contrairement aux autres terres rares évoquées précédemment, un transfert radiatif de type Förster n'est pas envisageable dans le cas du cérium car il n'y a pas de niveau d'énergie résonnant entre le cérium et les nanocristaux de silicium (Figure 1-17). Cependant, on ne peut exclure un transfert d'énergie des nanocristaux de silicium vers le cérium à partir d'un exciton à haute énergie. Dans ce cas, le transfert d'énergie devrait être plus rapide que la relaxation de l'exciton. Enfin, la section efficace d'excitation du cérium étant bien supérieure à celle des autres terres rares, nous ne pouvons exclure un possible transfert d'énergie du cérium vers les nanocristaux de silicium.

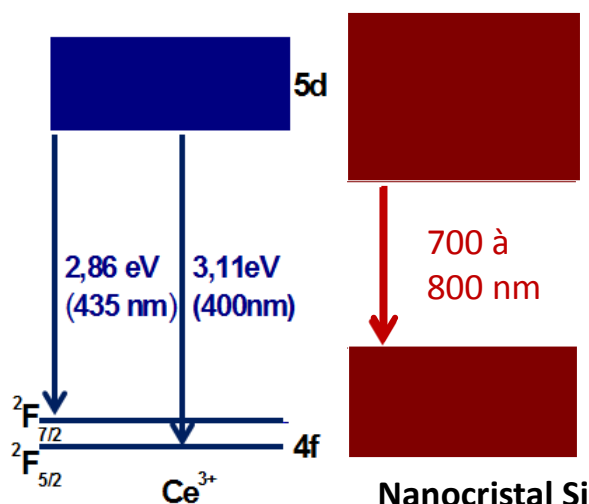


Figure 1-17 Schéma comparatif des niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} et d'un nanocristal de silicium

Dans ce travail de thèse, nous allons étudier les propriétés structurales et optiques de films minces d'oxydes de silicium dopés au cérium puis co-dopés avec du cérium et de l'ytterbium. La méthode de dépôt utilisée au sein de notre équipe, l'évaporation et le dopage par cellule d'effusion, et à notre connaissance aucune étude n'existe sur ce type de films obtenus par cette méthode de dépôt. L'objectif de ce travail est de répondre aux questions suivantes :

- Le système étudié permet-il d'envisager des applications optiques ?
- Quelles sont les propriétés de luminescence du cérium dans une matrice d'oxyde de silicium ? Quelle est l'influence de la concentration en cérium et de la température de recuit ? Il n'y a à notre connaissance pas d'étude systématique de l'influence de ces paramètres dans la littérature.
- Quelle est la matrice permettant d'obtenir la meilleure luminescence ?
- Un couplage est-il possible entre les nanocristaux de silicium et les ions Ce^{3+} à l'instar de ce qui a été observé dans le cas des dopages à l'erbium et au néodyme ?
- Où les ions de cérium sont-ils localisés dans la matrice ? Sont-ils situés à proximité des nanocristaux de silicium en présence de ces derniers ? Y a-t-il la formation de silicates de cérium ? Le cérium est-il présent majoritairement sous forme de Ce^{3+} ou de Ce^{4+} ?
- Enfin, une excitation indirecte de l'ytterbium par le cérium est-elle possible au sein d'un oxyde de silicium ?

Le chapitre 3 de cette thèse est consacré à l'étude films minces contenant un fort excès de silicium. Dans le chapitre 4, nous verrons le cas des oxydes de silicium contenant à la fois du cérium et des nanocristaux de silicium. Les interactions entre cérium et nanocristaux de silicium en fonction de la température de recuit et de la concentration en cérium seront mis en évidence. Enfin dans un dernier chapitre, nous nous intéresserons aux films de SiO_2 dopés au cérium. Dans un second temps, le co-dopage avec des ions d'ytterbium sera présenté. Cette fois-ci, ce sont les phénomènes de conversion photonique qui seront mis en avant.

1.4 Bibliographie du chapitre 1

- [1] F. K., Tarbuck, Edward J. , Tasa, Dennis G. Lutgens, Essentials of Geology, Édition : 11 (Prentice Hall, n.d.).
- [2] M. Suyama, R. I. Laming, and D. N. Payne, Electron. Lett. 26, 1756 (1990).
- [3] B. van der Zwaan and A. Rabl, Sol. Energy 74, 19 (2003).
- [4] O. Semonin, J. M. Luther, and M. C. Beard, SPIE Int. Soc. Opt. Photonics Newsroom (2012).
- [5] W. Shockley and H. J. Queisser, J. Appl. Phys. 32, 510 (1961).
- [6] R. D. Schaller and V. I. Klimov, Phys. Rev. Lett. 92, 186601 (2004).
- [7] T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel, J. Appl. Phys. 92, 1668 (2002).
- [8] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, and A. L. Efros, Nano Lett. 5, 865 (2005).
- [9] R. D. Schaller, M. A. Petruska, and V. I. Klimov, Appl. Phys. Lett. 87, 253102 (2005).
- [10] J. E. Murphy, M. C. Beard, A. G. Norman, S. P. Ahrenkiel, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, R. J. Ellingson, and A. J. Nozik, J. Am. Chem. Soc. 128, 3241 (2006).
- [11] J. J. H. Pijpers, E. Hendry, M. T. W. Milder, R. Fanciulli, J. Savolainen, J. L. Herek, D. Vanmaekelbergh, S. Ruhman, D. Mocatta, D. Oron, A. Aharoni, U. Banin, and M. Bonn, J. Phys. Chem. C 111, 4146 (2007).
- [12] J. L. Sommerdijk, A. Bril, and A. W. de Jager, J. Lumin. 8, 341 (1974).
- [13] W. W. Piper, J. A. DeLuca, and F. S. Ham, J. Lumin. 8, 344 (1974).
- [14] R. Pappalardo, J. Lumin. 14, 159 (1976).
- [15] R. T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, R. J. Lamminmäki, and J. Hölsä, Phys. Rev. B 56, 13841 (1997).
- [16] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, and A. Meijerink, Science 283, 663 (1999).
- [17] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, and A. Meijerink, J. Lumin. 82, 93 (1999).
- [18] P. Vergeer, T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. den Hertog, J. P. J. M. van der Eerden, and A. Meijerink, Phys. Rev. B 71, 014119 (2005).
- [19] Q. Y. Zhang, C. H. Yang, Z. H. Jiang, and X. H. Ji, Appl. Phys. Lett. 90, 061914 (2007).
- [20] S. Ye, B. Zhu, J. Luo, J. Chen, G. Lakshminarayana, and J. Qiu, Opt. Express 16, 8989 (2008).
- [21] L. Xie, Y. Wang, and H. Zhang, Appl. Phys. Lett. 94, 061905 (2009).
- [22] X. P. Chen, X. Y. Huang, and Q. Y. Zhang, J. Appl. Phys. 106, 063518 (2009).
- [23] K. Deng, X. Wei, X. Wang, Y. Chen, and M. Yin, Appl. Phys. B 102, 555 (2011).
- [24] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang, and F. Weng, J. Appl. Phys. 104, 116105 (2008).
- [25] J. Ueda and S. Tanabe, J. Appl. Phys. 106, 043101 (2009).
- [26] J. Chen, H. Guo, Z. Li, H. Zhang, and Y. Zhuang, Opt. Mater. 32, 998 (2010).
- [27] E. van der Kolk, O. M. Ten Kate, J. W. Wiegman, D. Biner, and K. W. Krämer, Opt. Mater. 33, 1024 (2011).
- [28] W. Zhou, J. Yang, J. Wang, Y. Li, X. Kuang, J. Tang, and H. Liang, Opt. Express 20, A510 (2012).
- [29] B. Gao, Q. Yan, Y. Tong, X. Zhang, H. Ma, J. Adam, J. Ren, and G. Chen, J. Lumin. 143, 181 (2013).
- [30] T. H. Maiman, Nature 187, 493 (1960).
- [31] E. Snitzer, Phys. Rev. Lett. 7, 444 (1961).
- [32] P. P. Sorokin, M. J. Stevenson, J. R. Lankard, and G. D. Pettit, Phys. Rev. 127, 503 (1962).
- [33] F. Brunner, G. J. Spühler, J. A. der Au, L. Krainer, F. Morier-Genoud, R. Paschotta, N. Lichtenstein, S. Weiss, C. Harder, A. A. Lagatsky, A. Abdolvand, N. V. Kuleshov, and U. Keller, Opt. Lett. 25, 1119 (2000).

- [34] J. Koike, T. Kojima, R. Toyonaga, A. Kagami, T. Hase, and S. Inaho, *J. Electrochem. Soc.* 126, 1008 (1979).
- [35] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, Berlin ; New York, 1994).
- [36] S. Shionoya, W. M. Yen, and H. Yamamoto, editors , *Phosphor Handbook*, 2 edition (CRC Press, Boca Raton, FL, 2006).
- [37] T. Jüstel, H. Nikol, and C. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 3084 (1998).
- [38] C. M. Wong, S. R. Rotman, and C. Warde, *Appl. Phys. Lett.* 44, 1038 (1984).
- [39] R.-J. Xie and N. Hirosaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8, 588 (2007).
- [40] D. Liang and J. E. Bowers, *Nat. Photonics* 4, 511 (2010).
- [41] J. R. Haynes and W. C. Westphal, *Phys. Rev.* 101, 1676 (1956).
- [42] J. R. Haynes, *Phys. Rev. Lett.* 4, 361 (1960).
- [43] J. R. Haynes, *Phys. Rev. Lett.* 17, 860 (1966).
- [44] P. J. Dean, J. R. Haynes, and W. F. Flood, *Phys. Rev.* 161, 711 (1967).
- [45] C. E. Jones, E. S. Johnson, W. D. Compton, J. R. Noonan, and B. G. Streetman, *J. Appl. Phys.* 44, 5402 (1973).
- [46] S. Ossicini, L. Pavesi, and F. Priolo, *Light Emitting Silicon for Microphotonics* (Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, Berlin ; New York, 2003).
- [47] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046 (1990).
- [48] A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* 42, 173 (1993).
- [49] A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* 50, 1 (2001).
- [50] E. C. Faulques, D. L. Perry, and A. V. Yermenko, *Spectroscopy of Emerging Materials*, Édition : 1 (Springer Netherlands, 2006).
- [51] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Phys. Rev. B* 48, 11024 (1993).
- [52] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub, and D. D. M. Wayner, *Electrochimica Acta* 45, 4591 (2000).
- [53] Y. H. Xie, W. L. Wilson, F. M. Ross, J. A. Mucha, E. A. Fitzgerald, J. M. Macaulay, and T. D. Harris, *J. Appl. Phys.* 71, 2403 (1992).
- [54] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui, and G. Bomchil, *Surf. Sci.* 254, 195 (1991).
- [55] J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas, and V. Grivickas, *J. Appl. Phys.* 86, 6128 (1999).
- [56] M. Molinari, *Corrélation Entre Propriétés Structurales et Propriétés de Luminescence de Films Minces D'oxyde et de Nitrure de Silicium Elaborés Par Évaporation*, Université Henri Poincaré, 2002.
- [57] D. J. Lockwood, Z. H. Lu, and J.-M. Baribeau, *Phys. Rev. Lett.* 76, 539 (1996).
- [58] V. Ioannou-Sougleridis, A. G. Nassiopoulou, T. Ouisse, F. Bassani, and F. A. d' Avitaya, *Appl. Phys. Lett.* 79, 2076 (2001).
- [59] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Bläsing, *Appl. Phys. Lett.* 80, 661 (2002).
- [60] B. G. Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *J. Appl. Phys.* 91, 798 (2002).
- [61] T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D. E. Hole, and P. D. Townsend, *J. Appl. Phys.* 83, 6018 (1998).
- [62] S. M. Schnurre, J. Gröbner, and R. Schmid-Fetzer, *J. Non-Cryst. Solids* 336, 1 (2004).
- [63] F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella, *J. Appl. Phys.* 87, 1295 (2000).
- [64] H. Rinnert, *Caractérisation Structurale et Optique Du Silicium Amorphe Hydrogéné et Des Oxydes de Silicium Photoluminescents Elaborés Par Évaporation*, Université Henri Poincaré, 1999.
- [65] S. Hayashi, T. Nagareda, Y. Kanzawa, and K. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 3840 (1993).
- [66] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, and F. Priolo, *Nature* 408, 440 (2000).

- [67] L. D. Negro, M. Cazzanelli, L. Pavesi, S. Ossicini, D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo, and F. Iacona, *Appl. Phys. Lett.* 82, 4636 (2003).
- [68] G. B. Haxel, J. B. Hedrick, and G. J. Orris, *Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology* | USGS Fact Sheet 087-02 (n.d.).
- [69] J. H. V. Vleck, *J. Phys. Chem.* 41, 67 (1937).
- [70] O. Laporte, *Z. Für Phys.* 23, 135 (1924).
- [71] M. J. Dejneka, A. Streltsov, S. Pal, A. G. Frutos, C. L. Powell, K. Yost, P. K. Yuen, U. Müller, and J. Lahiri, (n.d.).
- [72] B. R. Judd, *Phys. Rev.* 127, 750 (1962).
- [73] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37, 511 (1962).
- [74] P. G. Kik, M. L. Brongersma, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2325 (2000).
- [75] G. . Malashkevich, E. . Poddenezhny, I. . Melnichenko, and A. . Boiko, *J. Non-Cryst. Solids* 188, 107 (1995).
- [76] A. J. Kenyon, *Prog. Quantum Electron.* 26, 225 (2002).
- [77] F. Auzel, *Chem. Rev.* 104, 139 (2004).
- [78] M. Inokuti and F. Hirayama, *J. Chem. Phys.* 43, 1978 (1965).
- [79] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* 27, 7 (1959).
- [80] A. Polman, *J. Appl. Phys.* 82, 1 (1997).
- [81] 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).
- [82] J. C. Pivin, A. Podhorodecki, R. Kudrawiec, and J. Misiewicz, *Opt. Mater.* 27, 1467 (2005).
- [83] S.-Y. Seo, M.-J. Kim, and J. H. Shin, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2778 (2003).
- [84] K. Watanabe, H. Tamaoka, M. Fujii, K. Moriwaki, and S. Hayashi, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* 13, 1038 (2002).
- [85] A. N. MacDonald, A. Hryciw, F. Lenz, and A. Meldrum, *Appl. Phys. Lett.* 89, 173132 (2006).
- [86] G. E. Malashkevich, I. M. Melnichenko, E. N. Poddenezhny, and A. A. Boiko, *J. Non-Cryst. Solids* 260, 141 (1999).
- [87] R. Reisfeld, A. Patra, G. Panczer, and M. Gaft, *Opt. Mater.* 13, 81 (1999).
- [88] A. Vedda, A. Baraldi, C. Canevali, R. Capelletti, N. Chiodini, R. Francini, M. Martini, F. Morazzoni, M. Nikl, R. Scotti, and G. Spinolo, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 486, 259 (2002).
- [89] D. Di Martino, A. Vedda, G. Angella, M. Catti, E. Cazzini, N. Chiodini, F. Morazzoni, R. Scotti, and G. Spinolo, *Chem. Mater.* 16, 3352 (2004).
- [90] G. Q. Xu, Z. X. Zheng, W. M. Tang, and Y. C. Wu, *J. Lumin.* 124, 151 (2007).
- [91] R. E. Kroon, H. A. A. Seed Ahmed, O. M. Ntwaeaborwa, L. F. Koao, I. M. Nagpure, M. A. Gusowski, J. R. Botha, and H. C. Swart, *Phys. B Condens. Matter* 407, 1595 (2012).
- [92] F. U. Hillebrecht, M. Ronay, D. Rieger, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* 34, 5377 (1986).
- [93] H. A. M. van Hal and H. T. Hintzen, *J. Alloys Compd.* 179, 77 (1992).
- [94] A. C. Tas and M. Akinc, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 2953 (1994).
- [95] A. C. Tas and M. Akinc, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 2968 (1994).
- [96] W. C. Choi, H. N. Lee, E. K. Kim, Y. Kim, C.-Y. Park, H. S. Kim, and J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2389 (1999).
- [97] L. Kępiński, D. Hreniak, and W. Stręk, *J. Alloys Compd.* 341, 203 (2002).
- [98] L. Kępiński, M. Wolcyrz, and M. Marchewka, *J. Solid State Chem.* 168, 110 (2002).
- [99] J. Li, O. H. Y. Zalloum, T. Roschuk, C. L. Heng, J. Wojcik, and P. Mascher, *Adv. Opt. Technol.* 2008, 1 (2008).
- [100] J. Li, O. Zalloum, T. Roschuk, C. Heng, J. Wojcik, and P. Mascher, *Appl. Phys. Lett.* 94, 011112 (2009).
- [101] J. M. S. Skakle, C. L. Dickson, and F. P. Glasser, *Powder Diffr.* 15, 234 (2000).
- [102] F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa, and A. Carnera, *Phys. Rev. B* 57, 4443 (1998).

- [103] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, M. Federighi, and C. W. Pitt, *J. Phys. Condens. Matter* 6, L319 (1994).
- [104] F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona, and A. Irrera, *J. Appl. Phys.* 89, 264 (2001).
- [105] H. Przybylinska, W. Jantsch, Y. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R. J. Wilson, and B. J. Sealy, *Phys. Rev. B* 54, 2532 (1996).
- [106] M. Ishii and Y. Komukai, *Appl. Phys. Lett.* 79, 934 (2001).
- [107] H. Rinnert, G. W. Adeola, and M. Vergnat, *J. Appl. Phys.* 105, 036101 (2009).
- [108] M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi, and K. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* 84, 4525 (1998).
- [109] J.-H. Jhe, J. H. Shin, K. J. Kim, and D. W. Moon, *Appl. Phys. Lett.* 82, 4489 (2003).
- [110] T. Kimura, H. Isshiki, S. Ide, T. Shimizu, T. Ishida, and R. Saito, *J. Appl. Phys.* 93, 2595 (2003).
- [111] F. Gourbilleau, R. Madelon, C. Dufour, and R. Rizk, *Opt. Mater.* 27, 868 (2005).
- [112] J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias, V. Y. Timoshenko, M. G. Lisachenko, and P. K. Kashkarov, *Mater. Sci. Eng. B* 105, 214 (2003).
- [113] K. Watanabe, M. Fujii, and S. Hayashi, *J. Appl. Phys.* 90, 4761 (2001).
- [114] G. Franzò, S. Boninelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona, and C. Bongiorno, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3871 (2003).
- [115] G. Franzò, V. Vinciguerra, and F. Priolo, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* 69, 3 (1999).
- [116] O. Debieu, D. Bréard, A. Podhorodecki, G. Zatyrb, J. Misiewicz, C. Labbé, J. Cardin, and F. Gourbilleau, *J. Appl. Phys.* 108, 113114 (2010).
- [117] A. Podhorodecki, J. Misiewicz, F. Gourbilleau, J. Cardin, and C. Dufour, *Electrochem. Solid-State Lett.* 13, K26 (2010).
- [118] D.-C. Wang, J.-R. Chen, Y.-L. Li, S.-C. Song, W.-P. Guo, and M. Lu, *J. Appl. Phys.* 116, 043512 (2014).

Chapitre 2

Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre, nous détaillerons les différents moyens techniques mis en œuvre au cours de cette thèse ainsi que les principes théoriques sous-jacents. En premier lieu, nous aborderons les techniques d'élaboration et de traitement thermique des échantillons. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux différentes techniques de caractérisation structurale, pour ensuite enchaîner avec les méthodes de caractérisation vibrationnelles. Enfin, nous terminerons cette partie avec la description des techniques de caractérisation optiques.

2.1 Elaboration et traitement thermique des échantillons

Les échantillons sont élaborés par évaporation sous ultravide. Nous décrirons dans un premier temps les enceintes utilisées pour l'élaboration des films minces. Dans un second temps, nous allons donner quelques détails sur l'élaboration de films minces de SiO_x . Enfin, nous nous intéresserons aux différents procédés de recuits des échantillons.

2.1.1 Dispositifs d'élaboration des échantillons

Tous les échantillons sont élaborés sous vide dans une enceinte d'évaporation. L'équipe dispose de deux bâtis d'évaporation. Le premier a précédemment été décrit dans de précédents travaux de l'équipe [1], nous nous limiterons donc à une description très brève de ce bâti. La seconde enceinte récemment acquise par l'équipe permet d'évaporer des matériaux dans des conditions d'ultravide.

2.1.1.1 Enceinte d'évaporation sous vide

La première enceinte d'évaporation permet de déposer les couches minces sous un vide d'environ 10^{-8} Torr. Le vide secondaire est obtenu à l'aide d'une pompe mobile, composée d'une pompe à membrane couplée à une pompe turbomoléculaire. Le vide poussé est assuré par un cryogénérateur, possédant une capacité de réfrigération de 35 W (80K) pour le premier étage et de 4 W (9K) pour le second étage. Pour les sources d'évaporation des couches minces, l'évaporateur est composé de deux canons à électrons, d'une cellule d'effusion pour l'évaporation

des terres rares et d'un creuset thermique. Les vitesses et épaisseurs des dépôts sont contrôlées à l'aide de balances à quartz pouvant être placées au-dessus des sources. Pour chaque dépôt, il est nécessaire d'ouvrir l'évaporateur afin d'y insérer les substrats. Après la fermeture, il faut étuver l'enceinte toute la nuit, et le vide optimal n'est obtenu qu'à la mise en froid du cryogénérateur le lendemain, avant le dépôt.

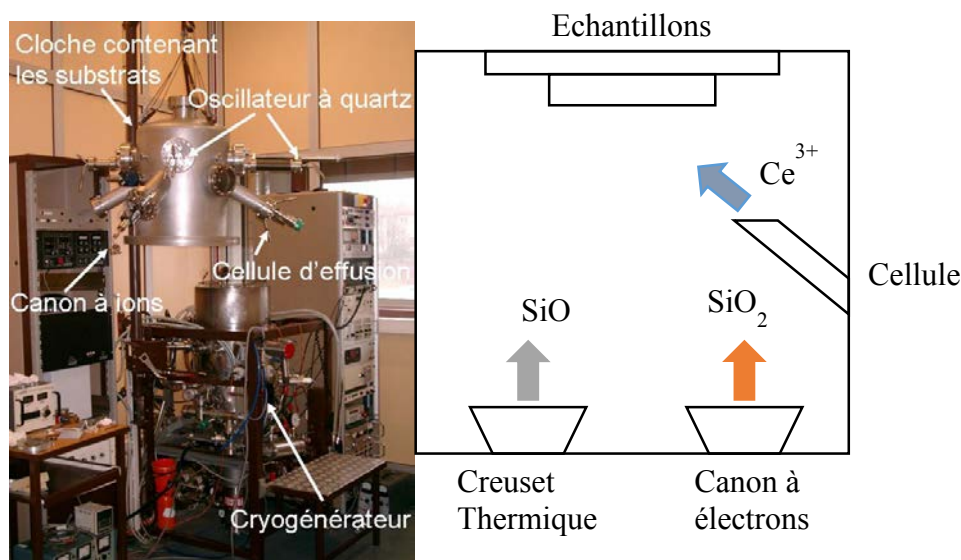


Figure 2-1 (a) Photographie de l'enceinte d'évaporation (b) schéma de l'intérieur de l'enceinte dans le cas de l'élaboration de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$

Cependant cette enceinte possède plusieurs limitations :

- L'absence de sas d'introduction oblige à ouvrir l'enceinte d'évaporation à chaque changement d'échantillon, et il n'est possible d'élaborer qu'un échantillon tous les deux jours.
- Le dispositif ne comprend qu'une source d'effusion, et donc, il n'est pas possible de faire de co-dopage.

Pour ces raisons, l'équipe a acquis une nouvelle enceinte d'évaporation sous ultravide. Cette thèse est la première utilisant des échantillons élaborés dans ce nouveau bâti puisque les films minces de SiO et de SiO_2 y ont été déposés.

2.1.1.2 Enceinte d'évaporation sous ultravide

Ce nouvel évaporateur est conçu pour effectuer des couches minces par épitaxie par jet moléculaire (MBE). Dans le nouveau bâti, les couches minces sont élaborées dans des conditions d'ultravide avec une pression limite de 10^{-10} Torr. Il est composé de deux parties distinctes et couplées via une électrovanne :

- un sas d'introduction permettant de stocker jusqu'à quatre échantillons fixés sur des blocs de molybdène servant de support pour nos substrats. Une fois le vide secondaire atteint dans cette partie, un manipulateur permet de transférer les échantillons dans la chambre d'évaporation.

- Une enceinte d'évaporation, pompée en permanence par un cryogénérateur. Celle-ci contient trois canons d'évaporation (deux canons monocreusets et un canon multicreuset), trois cellules d'effusion permettant de faire du co-dopage, ainsi qu'un canon à ions.

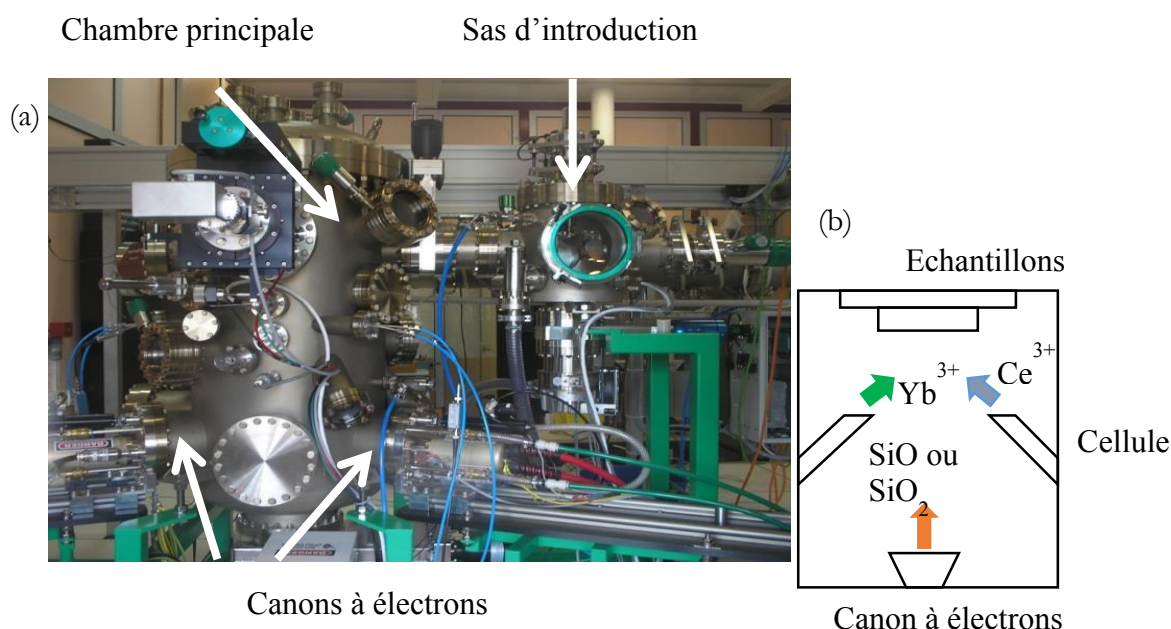


Figure 2-2 (a) Photographie de la nouvelle enceinte d'évaporation (b) Schéma de l'intérieur de l'enceinte d'évaporation

2.1.2 Présentation de la méthode d'élaboration des films minces

Les films minces de $\text{SiO}_{1.5}$ ont été élaborés dans l'enceinte sous vide. Ils sont obtenus par co-évaporation à vitesse équivalente de SiO et de SiO_2 . Dans ce cas, le SiO est évaporé depuis un creuset thermique et SiO_2 est évaporé à l'aide d'un canon à électrons.

Dans l'enceinte sous ultravide, le SiO ou le SiO_2 , selon l'échantillon élaboré, est évaporé à l'aide d'un canon à électrons.

En ce qui concerne l'évaporation des dopants, la procédure est identique dans les deux bâtis de dépôt. La température de la cellule d'effusion est progressivement augmentée jusqu'à une température proche de la température requise pour l'évaporation de la terre rare. Celle-ci est de 1400°C pour le cérium et de 300°C pour l'ytterbium. Une balance à quartz est placée au niveau des substrats afin de mesurer le flux de dopant reçu. Une fois la vitesse d'évaporation souhaitée atteinte, la température de la cellule d'effusion n'est plus modifiée, et un étalonnage de 10 minutes est effectué. Il permet de déterminer plus précisément la vitesse d'évaporation et également de s'assurer que la vitesse d'évaporation reste constante. Une fois l'étalonnage effectué, la balance à quartz est retirée afin de procéder au dépôt des films minces. Il n'y a donc aucun contrôle de la vitesse d'évaporation des dopants pendant le dépôt, d'où l'importance de la vérification de la stabilité de la vitesse d'évaporation lors de l'étalonnage initial. Une fois le dépôt terminé, un second étalonnage de 10 minutes permet de déterminer la vitesse d'évaporation des dopants en

fin de dépôt, afin de s'assurer de la stabilité du taux de dopage pendant l'élaboration. Enfin, la température des cellules d'effusion est diminuée progressivement jusqu'à la température ambiante.

2.1.3 Traitement thermique des échantillons

Une fois les échantillons élaborés, il est nécessaire de les soumettre à un traitement thermique afin de guérir les défauts ponctuels créés lors de l'évaporation à température ambiante et de provoquer la démixtion à haute température dans les oxydes de silicium riches en silicium. En effet, il est bien connu que la réduction du nombre de défauts conduit à une amélioration des propriétés optiques des films minces. A cette fin, nous disposons de deux fours. Un four tubulaire sous ultra vide, et un four à recuit rapide RTA (Rapid Thermal Annealing) sous atmosphère contrôlée.

2.1.3.1 Four tubulaire sous vide

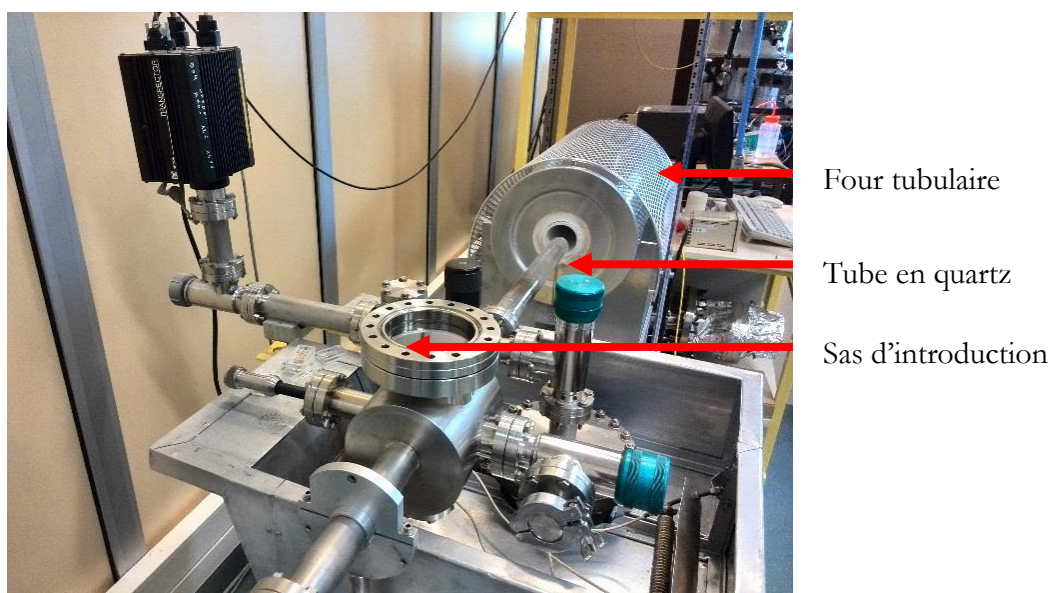


Figure 2-3 Photographie du four tubulaire sous ultravide

Le four tubulaire permet de recuire les échantillons sous vide jusqu'à 950°C par rayonnement thermique, à une pression minimale l'ordre de 10^{-9} Torr, assuré par une pompe ionique. Les échantillons sont insérés dans un sas, dans lequel un vide secondaire d'environ 10^{-5} Torr est obtenu à l'aide d'une pompe turbomoléculaire. Les échantillons sont ensuite introduits dans le tube en quartz à l'aide d'une canne magnétique, et sont recuits par rayonnement thermique à l'aide d'un thermocouple situé dans le four tubulaire à proximité de l'échantillon. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple. La température augmente selon une rampe de 10°C/minute, jusqu'à atteindre la température souhaitée. Ensuite, le four est retiré, afin de redescendre rapidement à température ambiante. Pour les recuits à une température supérieure à 950°C, il n'est plus possible d'utiliser le four tubulaire, en raison des contraintes trop importantes imposées au tube en silice.

2.1.3.2 Four RTA (Rapid Thermal Annealing)

Afin d'atteindre des températures de recuit supérieures à 950°C, nous utilisons un four à recuit rapide (*Rapid Thermal Annealing* ou *RTA*) sous une atmosphère contrôlée. Les différents paramètres sont gérés par un programme informatique. Typiquement, chaque montée en température est précédée de plusieurs cycles de vide primaire suivi d'une remontée en pression sous atmosphère inerte. Dans un second temps, l'augmentation de température est effectuée avec une rampe d'environ 800°C par minute. Enfin, les recuits, d'une durée de 5 min (pour les échantillons déposés sur un substrat de silicium) ou de 10 minutes (pour les dépôts sur silice) sont effectués sous une légère surpression de diazote, de l'ordre de 1060 hPa. La température est contrôlée par thermocouple jusqu'à 800°C et par pyromètre au-delà.

2.2 Techniques de caractérisation structurale des échantillons

Dans cette seconde partie, nous allons nous intéresser aux techniques de caractérisation structurales utilisées au cours de cette thèse, à savoir la spectroscopie de photoémission X, la microscopie électronique en transmission, la sonde atomique tomographique, et la diffraction de rayons X en incidence rasante.

2.2.1 Spectroscopie de Photoémission X (XPS)

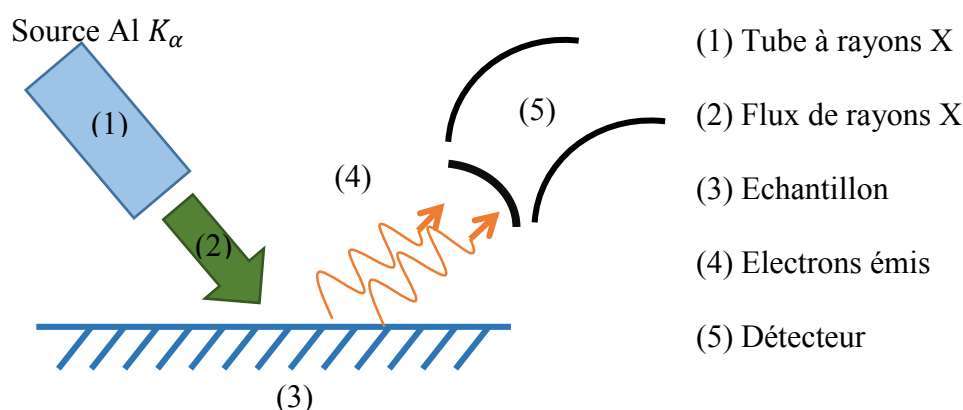


Figure 2-4 Schéma de principe de la spectroscopie de photoélectron X

La spectroscopie de photoélectron X, ou en anglais *X Ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement de photons X monoénergétiques d'énergie $h\nu$, et à recueillir les électrons émis par effet photoélectrique.

Les photoélectrons émis auront une énergie cinétique $E_C = h\nu - E_L - \Phi_S$, où E_L est l'énergie de liaison de l'électron et Φ_S est son travail de sortie.

La spectroscopie XPS est une technique d'analyse de surface. En effet, le facteur limitant est le libre parcours moyen des électrons dans le matériau, qui est de l'ordre de quelques dizaines d'Angströms. Les électrons photoémis interagissent avec la matière (collisions électrons entre électrons ou avec les ions et les plasmons), et perdent ainsi de l'énergie avant d'arriver à la surface.

du matériau. Cette dernière constitue une barrière de potentiel que les électrons doivent franchir. Seuls les électrons photoémis à proximité de la surface seront collectés. La spectroscopie XPS est donc très sensible à une possible oxydation ou à une contamination de la surface. Afin de s'assurer que les résultats obtenus lors de l'analyse par cette technique correspondent bien aux propriétés du film, un bombardement par un faisceau d'ions Ar^+ préalable est nécessaire.

L'utilisation de la spectroscopie XPS est un outil permettant de déterminer l'environnement chimique et le degré d'oxydation des ions de cérium dans les matrices d'oxyde.

2.2.1.1 Spectroscopie XPS du cérium

Nous allons nous intéresser à la spectroscopie des états 3d du cérium. Le cérium présente un spectre de photoémission complexe en raison de présence de nombreux multiplets. Le grand nombre de contributions au spectre XPS du cérium est dû à plusieurs effets. Le couplage spin-orbite sépare les contributions des $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ avec un écart de 18,3 eV [2]. Pour chacune de ces contributions, le signal est ensuite divisé en plusieurs pics, appelé pics satellites, cette fois à cause de l'existence d'un transfert de charge métal-ligand. Le schéma de la Figure 2-5 illustre ce phénomène.

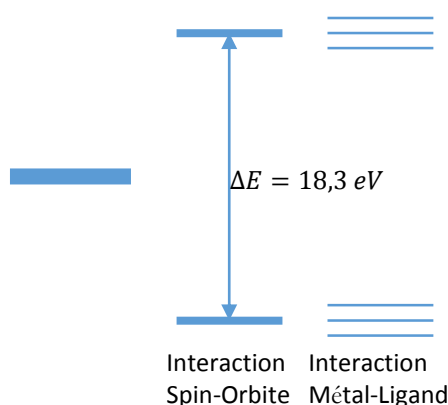


Figure 2-5 Représentation schématique de la levée de dégénérescence des niveaux 3d du cérium

Les valences Ce^{3+} et Ce^{4+} n'ont pas la même signature spectroscopique. La Figure 2-6 représente les spectres de photoémission de deux échantillons contenant chacun uniquement un des deux états possibles du cérium. Le spectre du Ce^{4+} est composé de six contributions, trois pour chaque contribution spin-orbite, alors que le spectre de Ce^{3+} est caractérisé par quatre contributions, deux pour chaque contribution spin-orbite. Les contributions associées à l'état $3d_{5/2}$ sont majoritairement à une énergie inférieure à 900 eV, et celles correspondant à l'état $3d_{3/2}$ sont situées à une position supérieure à 900 eV. Les contributions de Ce^{3+} et Ce^{4+} étant très proches, il est nécessaire d'utiliser un ajustement pour avoir une estimation quantitative du rapport Ce^{3+} sur Ce^{4+} . Cependant, une contribution associée à Ce^{4+} est isolée et située à 916 eV et permet de déterminer qualitativement si la quantité de Ce^{4+} est importante ou non dans l'échantillon considéré.

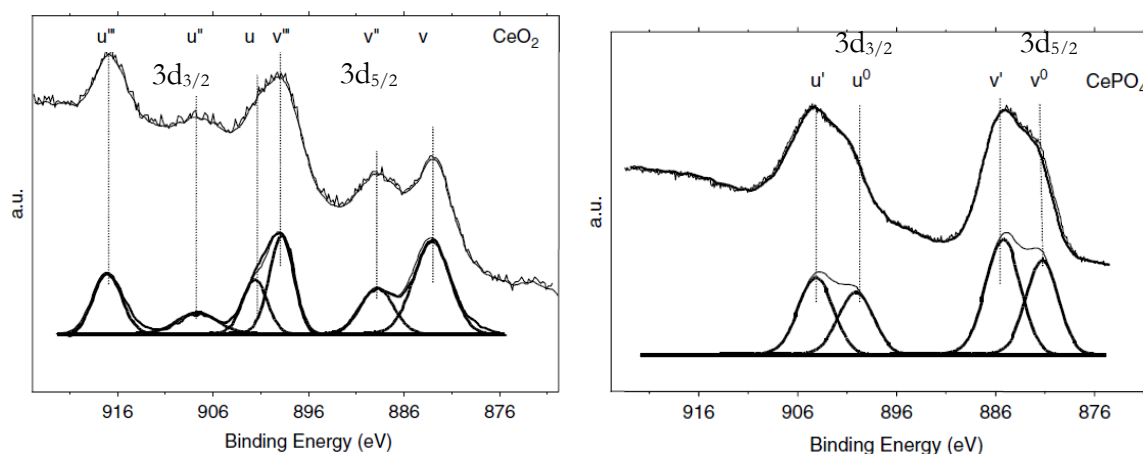


Figure 2-6 Spectres XPS de (a) CeO_2 contenant uniquement des ions Ce^{4+} et de (b) CePO_4 ne contenant que des ions Ce^{3+} [4].

Les ajustements des données expérimentales sont réalisés en utilisant les positions des pics donnés dans la littérature [2]. Les écarts entre les différentes contributions sont contraints par l'écart en énergie imposé par l'interaction spin-orbite. De plus le ratio d'intensité entre $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ est identique pour chacune des contributions. Enfin, chaque contribution est modélisée par une courbe de Voigt qui est la convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne.

2.2.2 Microscopie Electronique en Transmission

2.2.2.1 Préparation des échantillons

Afin d'obtenir des échantillons suffisamment fins pour être observables en microscopie électronique à transmission, il faut les amincir afin de les rendre transparents aux électrons. De plus, les éléments que nous cherchons à localiser sont de dimensions réduites : les dopants qui peuvent être sous forme d'atomes uniques, ou des agrégats tels que des nanocristaux de silicium d'une taille maximale attendue de 5 nm. Pour réussir à les identifier il faut que l'épaisseur de la lame soit au maximum 10 fois plus importante que ces derniers. Il faut donc élaborer des échantillons spéciaux. Pour cela, plusieurs techniques sont possibles, le microclivage, l'amincissement ionique, et la méthode du tripode.

La méthode du microclivage est la plus rapide. Elle consiste à gratter l'échantillon avec une pointe diamant afin d'en arracher de petits fragments qui sont ensuite directement observés au microscope électronique à transmission. Cependant, l'épaisseur des fragments ne peut être contrôlée, donc l'observation de structures de l'ordre de quelques nanomètres sera difficile voire impossible.

L'amincissement ionique consiste à bombarder un échantillon par un faisceau ionique. Cependant, il y a un risque que la matière arrachée sur la surface arrière de l'échantillon se redépose. Pour éviter ceci, il est possible de bombarder simultanément les deux faces de l'échantillon. Par contre, les films que nous élaborons sont métastables, et pour des recuits à températures intermédiaires, le phénomène de démixtion n'est pas totalement terminé.

L'exposition au faisceau ionique peut entraîner des dégâts d'irradiation sur l'échantillon, modifiant ses propriétés structurales.

La technique du tripode est donc celle que nous avons privilégiée pour la préparation de nos échantillons pour l'observation en microscopie électronique en transmission. Elle consiste à polir un échantillon en forme de biseau jusqu'à ce qu'il soit suffisamment fin pour être transparent aux électrons. Le support utilisé pour effectuer l'amincissement est un tripode, constitué de deux pattes réglables en hauteur et d'un support échantillon en pyrex.

L'échantillon est découpé à la scie à fil à la taille requise pour l'amincissement, soit environ 1 mm x 2 mm. Avant de fixer l'échantillon il faut usiner une surface de référence (pyrex+pieds) puis ensuite lever les pieds pour forcer un angle de polissage par rapport à la surface plan de référence.

L'échantillon est ensuite collé sur le pyrex, côté couche contre le pyrex, à l'aide d'une cire transparente très fluide à chaud et qui permet d'effectuer un scellement de l'échantillon avec une épaisseur de cire de l'ordre de 1 μm d'épaisseur. Cette cire est soluble dans l'acétone.

L'échantillon est poli en biseau, avec un angle d'environ $0,45^\circ$, imposé par les vis micrométriques. Le polissage se fait sur une polisseuse, à l'aide de disques incrustés de particules de diamants de tailles comprises entre 30 μm et 0,5 μm , la taille des particules étant réduite au fur et à mesure que l'épaisseur de l'échantillon diminue. L'épaisseur de l'échantillon est régulièrement contrôlée à l'aide d'un microscope optique en réflexion, en comparant la hauteur de l'échantillon à celle du bord du pyrex. Dès lors que l'échantillon a une épaisseur de l'ordre de 10 μm , l'échantillon n'apparaît plus opaque mais rouge en observant la lumière transmise. Il faut alors changer la méthode de polissage et passer à un polissage mécano-chimique en utilisant un disque de feutre doux imprégné d'une solution de silice colloïdale en milieu basique. L'échantillon est ensuite soigneusement rincé à l'eau distillée afin d'éliminer tout résidu de silice colloïdale, puisque ces derniers peuvent empêcher l'observation en microscopie électronique à transmission.

La grille de microscopie est ensuite fixée à l'échantillon à l'aide d'une colle époxy résistante à l'acétone. Une fois la colle sèche, l'ensemble grille/échantillon est retiré du pyrex en dissolvant la colle cristal dans plusieurs bains successifs d'acétone. Pour éliminer tout résidu de cire, on effectue un ultime rinçage à l'éthanol absolu.

2.2.2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission classique consiste à soumettre un échantillon suffisamment mince à un faisceau cohérent d'électrons. Le principe est identique à celui d'un microscope optique.

Il est possible d'utiliser le microscope en mode imagerie ou en mode diffraction. En mode diffraction, il est possible de visualiser une image de diffraction des électrons par l'objet étudié. Ces clichés sont caractéristiques de la nature de l'échantillon étudié, et grâce aux tables cristallographiques, il est possible de remonter à la structure cristallographique du film.

En mode image, trois types de contraste sont possibles :

- Le contraste d'absorption : en collectant tous les électrons transmis, diffusés et diffractés. Dans ce cas, les seuls électrons qui ne sont pas collectés sont les électrons qui sont absorbés, et donc les zones qui apparaissent plus sombres sont les zones qui absorbent le plus. Dans le cas du silicium et de la silice, les densités électroniques sont voisines et donc ce contraste est faible. Par contre, le cérium possédant un cortège électronique plus conséquent, il absorbera plus le faisceau électronique.
- Le contraste de diffraction : dans ce cas, il y a deux modes d'imagerie, le mode champ clair et le mode champ sombre. En mode champ clair, seul le faisceau transmis directement est collecté. Les zones ayant transmis le faisceau apparaîtront claires alors que celles ayant diffracté le rayonnement incident apparaîtront en noir. En mode champ sombre, le diaphragme est placé de manière à ne sélectionner qu'un seul faisceau diffracté. Dans ce cas, seules les zones diffractant dans cette direction particulière apparaîtront claires, les autres apparaîtront en noir.
- Le contraste de phase : il est obtenu en faisant interférer le faisceau transmis avec un faisceau diffracté. On obtient alors une figure d'interférences, qui est une image du potentiel périodique créé par les atomes. Ce n'est donc pas une image directe de la position des atomes, mais il est possible de voir les plans et les colonnes formés par les atomes. Ce mode est également appelé mode à haute résolution.

2.2.2.3 Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM)

En mode STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*), la surface de l'échantillon est balayée par un faisceau électronique convergent. En synchronisant le balayage du faisceau et la réponse du détecteur sur un écran, on obtient une image.

En STEM on va s'intéresser aux électrons primaires qui ont été diffusés. Pour choisir l'angle de diffusion par un capteur disposé dans le microscope, on peut modifier le réglage des lentilles du MET qui permettent de régler le grandissement. Pour un grandissement donné, on a des capteurs positionnés à différents endroits, donc différentes plages angulaires de collection, et des diaphragmes pour limiter l'angle de collection du détecteur champ clair. Le schéma de principe du STEM est représenté sur la Figure 2-7.

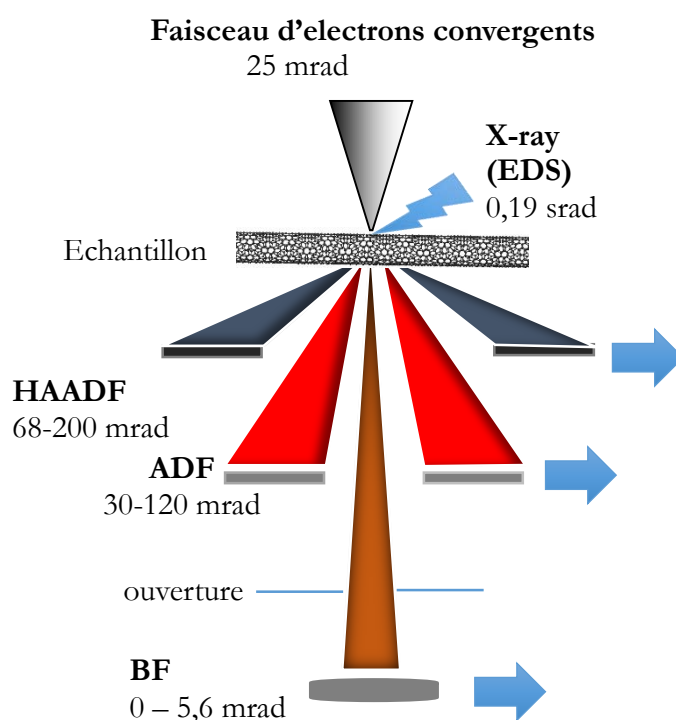


Figure 2-7 Schéma de principe du microscope électronique à balayage en transmission.

La résolution de l'analyse est directement liée à la précision du balayage, à la stabilité mécanique et thermique, et à la taille du faisceau convergent. Dans notre cas, cette dernière est de 0,08 nm pour un faisceau à 200 keV. De plus le grandissement maximal est plus élevé qu'en MET, puisqu'il peut atteindre 150 000 000.

Les électrons faiblement diffusés sont captés par le détecteur du champ clair annulaire ou *Annular Bright Field* (ABF) en anglais, ce qui permet d'obtenir une image possédant un contraste semblable au champ clair en MET.

Les électrons diffusés à un angle élevé sont récoltés par un détecteur annulaire du champ sombre à très grand angle ou *High Angle Annular Dark Field* (HAADF) en anglais. Cette détection est très sensible à la variation du numéro atomique des atomes dans l'échantillon. Ainsi, plus un atome est lourd, plus il diffuse le faisceau d'électrons incident et donc plus il apparaîtra clair dans un cliché pris dans ce mode d'imagerie. La résolution spatiale est imposée par la taille du faisceau d'électrons. Ainsi, si la taille de la sonde est inférieure à la distance interatomique, dans le cas d'un film suffisamment mince, et pour des atomes possédant un contraste fort, ce sont directement les atomes qui sont visibles.

Les clichés en ABF et HAADF sont enregistrés simultanément.

Il est également possible de faire des analyses chimiques locales par analyse dispersive en énergie ou EDXS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Cela consiste à récupérer les photons X émis par la zone irradiée par le faisceau d'électrons. Ces photons X proviennent de la diffusion inélastique des électrons du solide par le faisceau d'électrons. Si l'électron incident transmet une énergie plus élevée que l'énergie de liaison de l'électron lié ce dernier sera éjecté. Chaque élément

possédant une structure électronique unique, les électrons provenant de chaque matériau auront une signature propre, permettant ainsi de déterminer les espèces chimiques présentes dans le matériau.

2.2.2.4 Dispositif expérimental

Les clichés de microscopie ont été acquis sur le microscope ARM-200F Cold FEG corrigé en sonde de l'IJL.

La résolution R d'un microscope est donnée en théorie par la formule suivante :

$$R = \frac{0,61\lambda}{n \sin u} \quad (2-1)$$

Où n est l'indice de réfraction du milieu entre l'objectif et l'objet, u est l'ouverture de l'objectif, 0,61 est un coefficient lié à la diffusion de Fraunhofer et λ est la longueur d'onde du rayonnement. Dans le cas d'un microscope électronique, la longueur d'onde des électrons dépend de leur tension d'accélération. Dans notre cas, $\lambda \simeq 0,001 \text{ nm}$ et $R \simeq 0,1 \text{ nm}$. Afin d'atteindre cette précision, il faut une très grande précision sur le faisceau électronique. Dans le cas de l'ARM-200F, il est équipé d'une cathode froide, permettant d'avoir une bonne stabilité du faisceau électronique, et d'un correcteur de sonde (correction des aberrations sphériques), permettant d'améliorer sa résolution. La tension d'accélération maximale est de 200 kV, mais il est possible de travailler à 80 kV, ce qui diminue l'endommagement de l'échantillon par le faisceau d'électrons.

2.2.3 Sonde Atomique Tomographique (SAT)

Des analyses par sonde atomique tomographique ont été effectuées au Groupe de Physique des Matériaux de Rouen. Les détails techniques concernant cette technique expérimentale sont présentés dans les manuscrits des thèses effectuées au sein du GPM [5]. Nous allons brièvement décrire le principe de cette technique. Il est possible de retrouver les détails des principes théoriques dans des ouvrages de références [6].

Le principe de la sonde atomique tomographique repose sur l'évaporation contrôlée de matière par effet de champ.

Afin de pouvoir provoquer l'évaporation par effet de champ, il est nécessaire de préparer un échantillon en forme de pointe dont le rayon de courbure est inférieur à 50 nm. Dans le cas d'un semi-conducteur, la préparation se fait en combinant l'utilisation d'un microscope électronique à balayage (MEB) et d'un faisceau d'ions focalisés (FIB). Un exemple d'une pointe avant analyse en sonde atomique est montré sur la Figure 2-8.

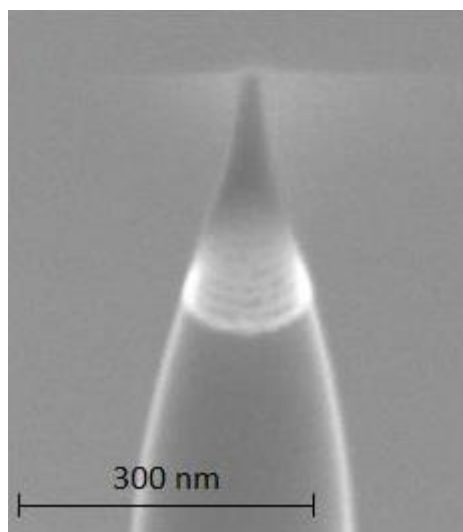


Figure 2-8 Cliché MEB d'une pointe réalisée à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés. Tiré de [5].

Lors de l'analyse en SAT, l'échantillon est placé sous ultravide (10^{-10} mbar) et à basse température (entre 20 K et 80K). Lors de l'application d'une tension V_{DC} positive de l'ordre quelques kilovolts à l'échantillon, un champ électrique (E_{DC}) intense est créé à l'apex de la pointe. La relation liant ces deux grandeurs est

$$E_{DC} = \frac{V_{DC}}{\beta \times r} \quad (2-2)$$

où V_{DC} est le potentiel appliqué à la pointe ($V_{DC}=1-15\text{kV}$), β est un facteur de forme tenant compte de la forme de la pointe et r est le rayon de courbure de la pointe. L'effet d'évaporation par effet de champ se produit lorsque le champ électrique à l'apex de la pointe est suffisamment intense pour ioniser les atomes à sa surface (quelques dizaines de V par nm). Une fois ionisés, les atomes sont accélérés par le champ électrique vers le détecteur (Figure 2-9).

L'identification chimique des éléments se fait par spectrométrie de masse à temps de vol. Il est donc nécessaire de connaître à quel moment l'atome quitte l'échantillon. L'arrivée en 2006 de l'évaporation assistée par laser a permis d'ouvrir l'application de cette technique aux semi-conducteurs alors qu'elle était réservée jusque-là aux matériaux métalliques. Le principe est décrit sur la Figure 2-9. L'ionisation des atomes de la surface de la pointe est provoquée par impulsion laser femtoseconde ($\lambda=343\text{nm}$, 50nJ/pulse , 350fs), qui leur donne l'énergie nécessaire pour leur évaporation. L'impulsion est considérée comme le départ d'un ion. Les atomes atteignent alors le détecteur situé à l'extrémité de la chambre d'analyse de taille L , et leur temps de vol t est le temps s'étant écoulé entre l'impulsion laser et l'impact sur le détecteur.

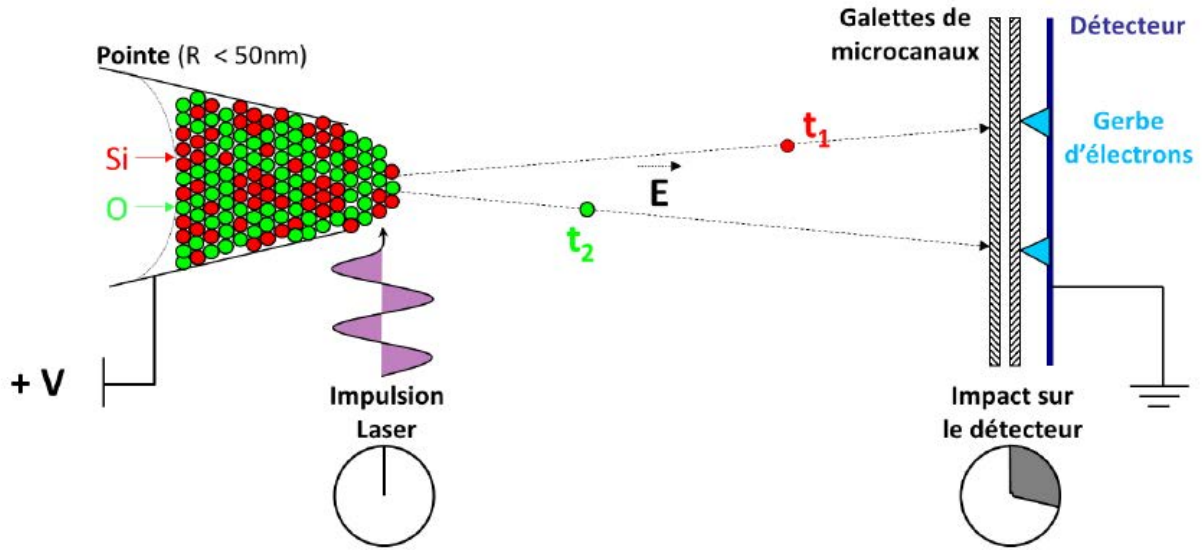


Figure 2-9 Principe de fonctionnement d'une sonde atomique assistée par laser. Schéma tiré de [5].

La spectrométrie de masse à temps de vol permet de déterminer la masse d'un ion à partir de son temps de vol. On suppose qu'au moment de l'ionisation, un atome a une énergie potentielle $E_p = neV_{DC}$, où e est la charge élémentaire et n est l'état de charge de l'ion. Quand l'ion quitte la surface de la pointe, cette énergie est entièrement convertie en énergie cinétique de la forme $E_c = \frac{1}{2}Mv^2$. En considérant que toute l'énergie potentielle est convertit en énergie cinétique, on obtient alors la relation suivante :

$$\frac{M}{n} = 2 \times \frac{e \times V_{DC}}{v^2} = 2 \times e \times V_{DC} \times \frac{t^2}{L^2} \quad (2-3)$$

La longueur de la chambre d'analyse étant connue et le temps de vol pouvant être déterminé, il est possible de calculer le rapport masse sur charge de chaque ion évaporé et donc de remonter à sa nature chimique.

Il est possible de faire une reconstruction tridimensionnelle de l'échantillon atome par atome. Le détecteur étant sensible à la position de l'impact d'un ion (X,Y), on peut remonter par une loi de projection quasi-stéréographique à la position initial de l'atome à la surface de la pointe (x,y) avant son évaporation. De plus, connaissant le volume occupé par chaque atome évaporé, il est possible de connaître l'épaisseur Δz évaporée à chaque impulsion laser. Ces deux informations (nature chimique et position) permettent d'avoir une reconstruction tridimensionnelle de la matière à l'échelle atomique.

Cette technique sera mise à profit dans le chapitre pour étudier les films de SiO_x dopé Ce contenant à la fois des nanocristaux de silicium et des ions Ce.

2.2.4 Diffraction des rayons X en incidence rasante

2.2.4.1 Principe de la diffraction des rayons X

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne lieu à une émission dans toutes les directions de l'espace d'un rayonnement de même longueur d'onde et cohérent en phase. Lors de la diffusion par un réseau périodique, les ondes diffusées par chaque atome interfèrent. L'onde résultante des interférences constructives est appelée l'onde diffractée. La direction de l'onde diffractée est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \times \sin \theta = n\lambda \quad (2-4)$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant deux plans de la même famille (h,k,l), n un nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction et λ correspond à la longueur d'onde du rayonnement diffracté. Grâce à la loi de Bragg, il est possible de déterminer les distances interréticulaires à partir de la position des pics de diffractions, et ainsi de déterminer la structure cristallographique du matériau étudié. Chaque spectre de diffraction correspond à une unique phase cristalline. En effet la position des pics est liée aux dimensions de la maille élémentaire et les intensités des pics dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Des fichiers de référence de diffraction de poudres (*Powder Diffraction File* de l'ICDD) sont disponibles, et permettent d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux étudiés.

Les échantillons sont étudiés en incidence rasante. Dans cette configuration, l'angle d'incidence α du faisceau de rayons X est fixée par rapport à la surface de l'échantillon, et le détecteur est déplacé sur le cercle goniométrique. Les plans orientés selon l'angle de Bragg par rapport au faisceau incident seront diffractés selon un angle 2θ .

Il est possible de faire varier la profondeur de pénétration du faisceau dans l'échantillon en faisant varier l'angle d'incidence. Plus α sera petit, plus la profondeur de pénétration du rayonnement sera faible. Ceci permet de minimiser la contribution du substrat, et d'améliorer la détection des cristaux présents dans les films minces. Afin de sonder une profondeur suffisante, tout en limitant au maximum la contribution du substrat, les diffractogrammes sont réalisés sous 1° d'incidence.

2.2.4.2 Dispositif expérimental

Les mesures de diffraction X en incidence rasante ont été effectuées sur un diffractomètre Haute Résolution X'Pert Pro MRD fabriqué par PANalytical. La mesure a été réalisée sous une tension de 45 kV et 40 mA, avec la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). Le montage présente en optique primaire un monochromateur hybride (équipement mixte d'un monochromateur et d'un miroir) qui permet d'être monochromatique tout en conservant du flux. Il est équipé d'une fente de $1/2^\circ$ et d'un masque de 5 mm. En optique secondaire (après l'échantillon), un détecteur PIXcel est monté sur un support qui permet de l'utiliser en mode linéaire (1D). L'ouverture du détecteur dans cette configuration est de $2,5108^\circ$ repartis sur 255 canaux. Pour améliorer les statistiques de comptage, l'acquisition dure 12 heures.

2.3 Techniques de caractérisation vibrationnelle

Dans cette troisième partie, nous aborderons les techniques de caractérisation vibrationnelle, à savoir la spectroscopie de diffusion Raman et la spectroscopie d'absorption infrarouge. Pour chaque cas, les principes théoriques, leur application au cas des oxydes de silicium et le dispositif expérimental utilisé au cours de la thèse seront présentés. Les règles de sélection sondées par la spectroscopie Raman étant différentes de celles sondées par la spectroscopie d'absorption infrarouge, ces deux techniques sont complémentaires puisque certains modes actifs via une des spectroscopies ne l'est pas forcément via l'autre. Ceci permet donc d'obtenir un large faisceau d'informations sur les caractéristiques vibrationnelles de nos échantillons.

2.3.1 Spectroscopie de diffusion Raman

2.3.1.1 Principes théoriques

La spectroscopie Raman est une technique permettant d'accéder aux propriétés vibrationnelles. Elle est basée sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et le matériau que l'on souhaite sonder. Lorsque l'on excite le matériau, une partie du rayonnement incident est diffusé. La diffusion peut être élastique, dans ce cas le rayonnement diffusé possède la même énergie que le rayonnement incident, c'est la diffusion Rayleigh. La diffusion peut également être inélastique, on parle alors de diffusion Raman. Le photon diffusé peut posséder une énergie plus élevée (raie anti-Stokes) ou moins élevée (raie Stokes) que le photon incident.

L'onde électromagnétique incidente de pulsation ω_0 peut être décrite comme un champ électrique oscillant

$$\vec{E} = E_0 \cos(\omega_0 t) \vec{u} \quad (2-5)$$

Ce champ oscillant peut induire un dipôle $\vec{\mu}_{ind}$ au sein de la molécule, possédant une polarisabilité α

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha(\omega) E_0 \cos(\omega_0 t) \vec{u} \quad (2-6)$$

Dans le cas d'un milieu isotrope, $\vec{\mu}$ et $\vec{E}$ sont colinéaires. Le rayonnement de ce dipôle correspond à la diffusion Rayleigh.

Intéressons-nous au cas d'une liaison moléculaire possédant une fréquence de vibration ω_v . Dans le cas de l'approximation de l'oscillateur harmonique, la polarisabilité se réécrit sous la forme $\alpha(1 + b \cos(\omega_v t))$. Le dipôle induit peut alors s'écrire

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \times a \cos(\omega t) \vec{u} + \alpha \times ab \cos(\omega t) \cos(\omega_v t) \vec{u} \quad (2-7)$$

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \times a \cos(\omega t) \vec{u} + \frac{1}{2} \alpha \times ab [\cos((\omega + \omega_v)t) + \cos((\omega - \omega_v)t)] \vec{u} \quad (2-8)$$

Le deuxième terme fait apparaître deux fréquences différentes de l'excitatrice, qui correspondent aux diffusions Stokes ($\omega + \omega_v$) et anti-Stokes ($\omega - \omega_v$). La différence d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé donne accès à l'énergie de phonons, ce qui permet d'avoir accès aux propriétés vibrationnelles. Dans les travaux qui suivent, nous ne nous sommes intéressés qu'à la raie Stokes, la plus intense.

2.3.1.2 Bandes caractéristiques du silicium amorphe et du silicium cristallin

Pour pouvoir interpréter les spectres Raman du silicium cristallin et amorphe, il est nécessaire de connaître leur densité d'états vibrationnels (DEV).

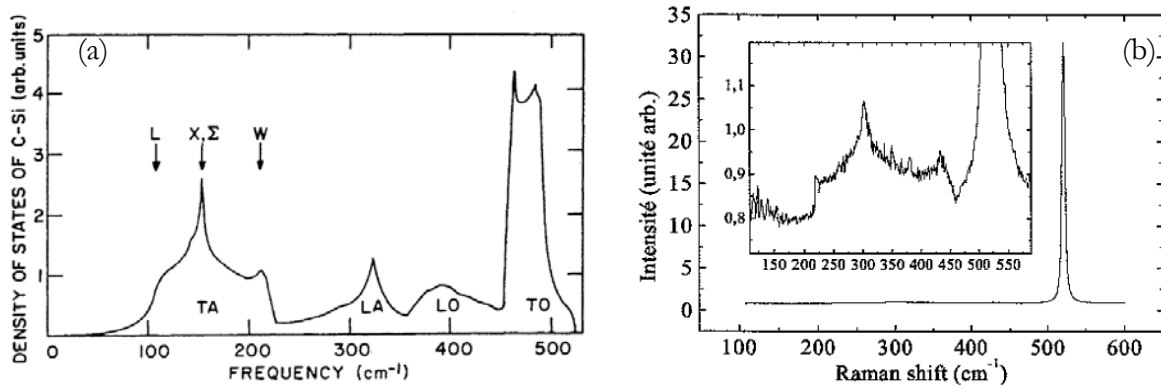


Figure 2-10 (a) Densité d'états vibrationnels du silicium cristallin d'après le modèle du réseau de Bethe [7] (b) Spectre Raman d'un échantillon de silicium cristallin.

La Figure 2-10(a) représente la densité d'états vibrationnels du silicium cristallin établie par Weber [7] et un spectre Raman expérimental d'un échantillon de silicium cristallin. Les principales contributions sont situées à 190 cm⁻¹, 325 cm⁻¹, 390 cm⁻¹, et 480 cm⁻¹ et correspondent aux phonons des modes respectivement Transverse Acoustique (TA), Longitudinale Acoustique (LA), Longitudinale Optique (LO), et Transverse Optique (TO). Toutes ces bandes sont mises en évidence expérimentalement même si leurs intensités relatives et leurs positions ne sont pas exactement en accord avec la théorie (Figure 2-10(b)).

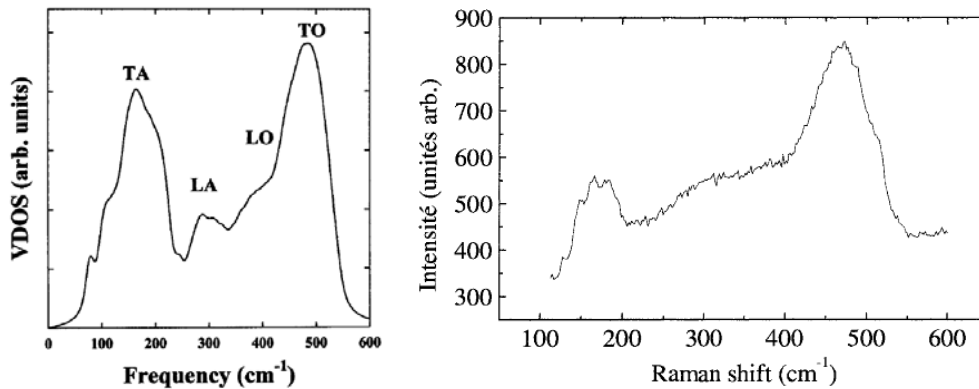


Figure 2-11 (a) Densité d'états vibrationnels du silicium amorphe obtenu par la méthode WWW [8] (b) spectre Raman d'un film de silicium amorphe.

La DEV du silicium amorphe est obtenue à partir de celle du silicium cristallin grâce à des modèles tels que celui de Bethe [9] ou de Wooten, Winer, et Weaire (WWW) [10]. Marinov et al [8] ont utilisé le modèle WWW pour modéliser la DEV du silicium amorphe (Figure 2-11(a)). Les résultats sont similaires à ceux obtenus pour un spectre Raman de silicium amorphe (Figure 2-11(b)). Cette étude met en avant la corrélation entre l'ordre structural et les différents modes. Ainsi les modes LA et LO sont sensibles principalement à l'ordre à moyenne distance alors que les modes TA et TO sont caractéristiques de l'ordre à courte distance. De plus, une étude de Ovsyuk et al. [11] montre que la bande TA à 150 cm^{-1} est plus sensible au désordre que la bande TO à 450 cm^{-1} . La présence de la bande TA est donc une signature forte du caractère amorphe d'un film de silicium.

2.3.1.3 Effets de confinement sur le spectre du silicium

Iqbal et al. [12] ont montré expérimentalement que le pic TO du silicium se décale vers de plus basses fréquences dans le cas de nanocristaux de silicium. Ainsi le pic se décale de $520,5\text{ cm}^{-1}$, valeur constatée dans le silicium cristallin macroscopique, à 512 cm^{-1} dans le cas de nanocristaux de 3 nm. Les modes de surface et les contraintes jouent un rôle mais le décalage spectral est généralement attribué au confinement des phonons dans les nanocristaux. Alben et al. [13] ont montré qu'un effet de confinement de phonons peut conduire à une fréquence de vibration allant jusqu'à 504 cm^{-1} . D'autres effets, comme les contraintes [14] ou des effets thermiques [15] peuvent également contribuer à décaler la position du mode TO.

Le modèle le plus utilisé pour expliquer les spectres Raman du silicium nanocristallin est le modèle phénoménologique de confinement de phonons [16,17]. Il permet d'expliquer le déplacement, l'élargissement et l'asymétrie du pic Raman. La fonction d'onde du phonon peut s'écrire $\Psi(k, r) = W(r, L) \times f(k, r)$, où $f(k, r)$ est une onde de Bloch, L la taille typique du nanocristal et $W(r, L)$ est la fonction de confinement du phonon. Il faut ensuite décomposer cette fonction d'onde en série de Fourier avec des valeurs de vecteurs d'onde centrées sur $k = 0$, correspondant au spectre Raman au premier ordre. Plusieurs types de fonctions peuvent être utilisées pour f , mais il semble qu'une fonction gaussienne (modèle de Richter) permette de simuler au mieux les spectres expérimentaux, car elle représente un confinement fort (amplitude presque nulle en bord de nanocristal).

2.3.1.4 Dispositif expérimental

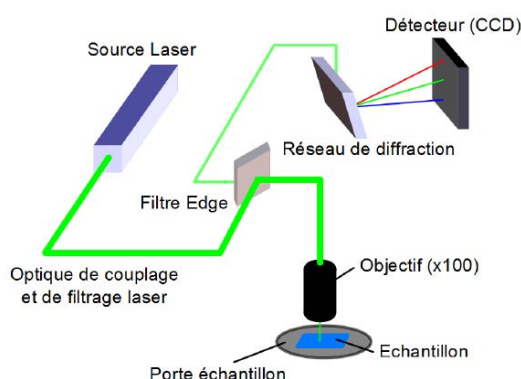


Figure 2-12 Photographie du spectromètre Raman (à gauche) et schéma de principe (à droite).

L'appareillage utilisé pour nos mesures est un LabRAM HR de Jobin Yvon. Il dispose de trois objectifs x10, x50, et x100, utilisés lors des réglages. Le rayonnement excitateur est la raie verte d'un laser à argon émettant à 532nm, d'une puissance maximale de 13 mW. Il est systématiquement focalisé par un objectif x100 avant d'arriver sur l'échantillon en incidence normale. Le rayonnement diffusé par l'échantillon est ensuite filtré afin de supprimer la contribution du rayonnement incident, puis diffracté par un réseau vers une caméra CCD refroidie à -70°C.

2.3.2 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge permet de sonder les différents modes de vibration des liaisons chimiques entre les atomes d'un matériau donné. Les atomes du matériau sont sondés par un rayonnement électromagnétique situé dans le domaine infrarouge. Lorsque le rayonnement incident a une fréquence correspondant à une fréquence propre d'un mode de vibration d'une liaison existant dans le matériau, il est absorbé. On observe alors un pic dans le spectre d'absorption du matériau considéré. La largeur à mi-hauteur, l'intensité, et la position du pic permettent alors de déterminer la nature de la liaison entrant en jeu.

Seules les liaisons hétéropolaires auront des modes de vibration actifs en spectroscopie d'absorption infrarouge, et donneront donc lieu à des bandes d'absorption. En revanche, les liaisons de type homopolaires telles que Si-Si ne seront pas actives. Les différents modes de vibration, dépendants des mouvements des atomes lors de la vibration, peuvent être :

- L'élongation, qui peut être symétrique ou asymétrique
- Le balancement
- La déformation hors du plan
- Le cisaillement
- La respiration

2.3.2.1 Bandes d'absorption infrarouge dans les oxydes de silicium

a. Vibrations de l'atome d'oxygène isolé dans du silicium amorphe

L'oxygène est lié à deux atomes de silicium voisins, ce qui lui permet donc de se déplacer de trois manières indépendantes. Celles-ci sont représentées sur la Figure 2-13. Le premier mouvement possible est une élongation symétrique dans le plan de symétrie de la liaison Si-O-Si. Le second est un mouvement d'élongation asymétrique parallèlement à la droite reliant les deux atomes de silicium. Enfin, le dernier mouvement possible est un balancement dans une direction perpendiculaire au plan formé par le groupement Si-O-Si. Les positions des bandes d'absorption de ces modes ont été déterminées à partir de mesures faites dans du silicium amorphe évaporé en présence d'un plasma contenant de l'oxygène [18]. Les bandes d'absorption des modes symétrique et asymétrique sont observables respectivement à 650 cm^{-1} et 940 cm^{-1} . Celle du mode de balancement est quant à elle située à 500 cm^{-1} .

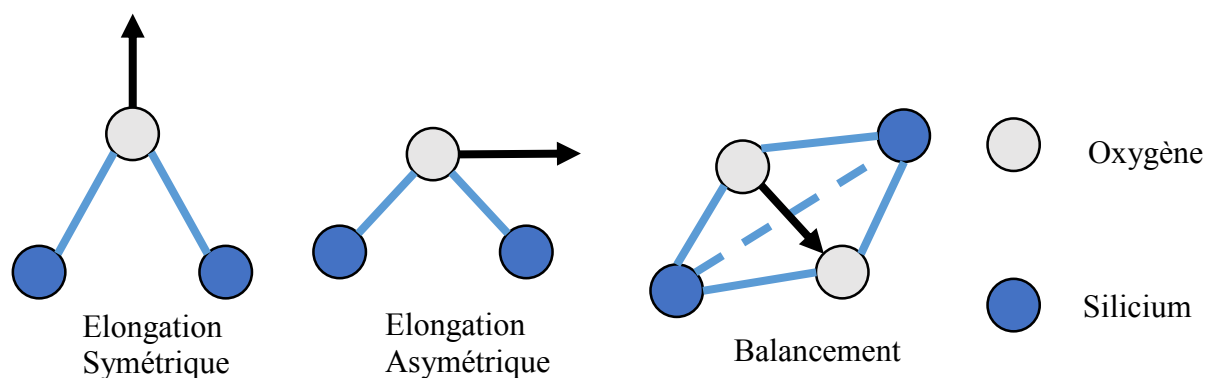


Figure 2-13 Modes possibles de vibration du groupement Si-O-Si

b. Caractérisation vibrationnelle de la silice amorphe

Dans le cas de la silice amorphe, les mouvements possibles pour l'atome d'oxygène restent identiques. Cependant, les seconds voisins sont désormais des atomes d'oxygène et non plus des atomes de silicium ce qui va modifier la position des bandes d'absorption. Les modes de vibration de l'oxygène dans la silice amorphe ont été relevés par plusieurs auteurs [19–21], qui ont obtenus les valeurs suivantes :

- Mode de balancement : $450 - 465 \text{ cm}^{-1}$
- Mode d'élongation symétrique : $800 - 805 \text{ cm}^{-1}$
- Mode d'élongation asymétrique en phase : $1070 - 1080 \text{ cm}^{-1}$
- Mode d'élongation asymétrique en antiphase : $1100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$.

On note la présence d'un mode supplémentaire de vibration pour la silice amorphe. Il est dû à l'interaction entre l'oxygène du groupement Si-O-Si avec ses seconds voisins oxygènes, qui peuvent vibrer en phase ou en antiphase. La dispersion des valeurs trouvées dans la littérature pour le même mode de vibration est due à la nature amorphe de la silice, qui cause une dispersion des angles de liaison de la liaison Si-O-Si. Cette dispersion est à l'origine de l'augmentation de la largeur à mi-hauteur des spectres et du déplacement en fréquence de la bande d'absorption.

2.3.2.2 Dispositif expérimental

Les spectres d'absorption infrarouge sont acquis sur un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type Nicolet 460. Les films sont analysés en incidence normale par transmission directe. Les spectres sont enregistrés en mode absorbance, entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le spectre de référence du substrat de silicium cristallin a été déduit pour tous les spectres présentés dans ce manuscrit.

2.4 Techniques de caractérisation optique

Dans cette dernière partie, nous nous intéresserons aux techniques de caractérisation optique. Après avoir abordé le cas de l'absorption UV-Visible, nous nous focaliserons sur la spectroscopie de photoluminescence.

2.4.1 Absorption UV-Visible

2.4.1.1 Principe

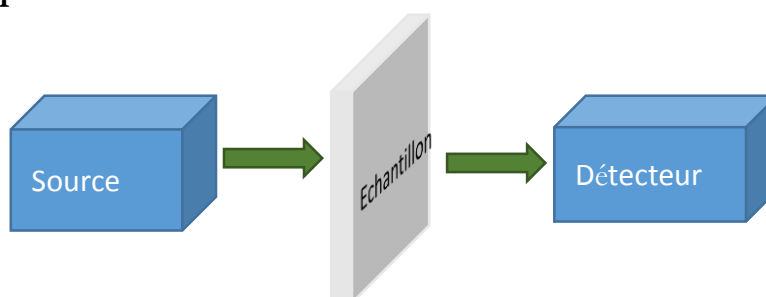


Figure 2-14 Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-Visible

L'absorption UV-Visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu des photons dans le domaine de l'UV ou du visible. L'absorption est mesurée à l'aide d'un spectromètre Cary 5000 de Varian. La transmission des films est analysée dans le domaine 200-1800 nm. Deux sources de rayonnement différentes sont utilisées, une lampe UV à deutérium et une lampe à filament de tungstène. De plus, deux détecteurs sont présents selon la gamme spectrale analysée. Les substrats utilisés sont des substrats de silice fondue de 1mm d'épaisseur, car ils possèdent une très faible absorption dans tout le domaine spectral étudié. Un spectre de référence par rapport à l'air du substrat seul est enregistré. Les spectres des films déposés sur substrat sont aussi enregistrés par rapport à l'air, et le signal final est le rapport des deux transmissions. La transmission obtenue présente des franges d'interférences, provenant de la différence d'indice entre le film mince et le substrat. La Figure 2-15 représente le spectre de transmission typique d'un film mince d'oxyde de silicium.

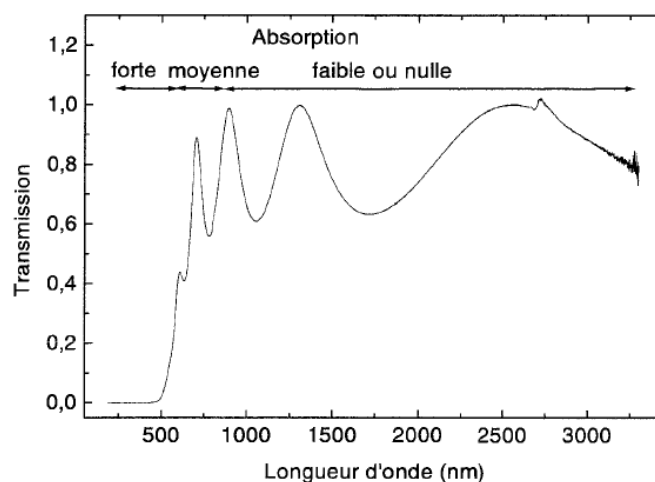


Figure 2-15 Spectre de transmission typique d'un film d'oxyde de silicium

Trois régions d'absorption sont visibles :

- Une zone d'absorption faible où l'on peut déterminer facilement l'épaisseur du film et l'indice de réfraction qui varient peu dans ce domaine, car l'amplitude et l'interfrange des interférences dépendent de ces deux paramètres.

- Une zone d'absorption moyenne, appelée bande d'Urbach dans laquelle l'absorption peut être décrite par $\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_U}\right)$, où E_U est l'énergie d'Urbach., caractéristique des états de queues de bande et qui permet de quantifier le désordre dans le matériau.
- Une région de forte absorption, où l'absorption est donnée par la formule de Tauc [22] $\alpha E = B(E - E_G)^2$, où E_G est le gap optique.

2.4.1.2 Simulation des spectres

Plusieurs informations peuvent être obtenues par la spectroscopie d'absorption UV-Visible. Pour cela, nous devons simuler les spectres expérimentaux. Au préalable, il est nécessaire de corriger ces derniers en multipliant le spectre obtenu par le signal du substrat $T_S = \frac{2s}{s^2+1}$. En effet, le spectre expérimental correspond au signal provenant du film seul T_f . Or les spectres simulés correspondent au signal du système film + substrat $T = T_f + T_S$. Dans le cas de films déposés sur un substrat transparent, il faut tenir compte des effets d'interférence, et la forme exacte de la transmission est la suivante [23,24] :

$$T = \frac{A \times \exp(-\alpha d)}{B - C \times \exp(-\alpha d) + D \times \exp(-2\alpha d)} \quad (2-9)$$

Avec

$$A = 16s(n^2 + k^2)$$

$$B = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2]$$

$$C = 2 \cos(\varphi) [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)] - 2k \sin(\varphi) [2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]$$

$$D = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-s^2) + k^2]$$

$$\varphi = 4\pi d/\lambda \text{ et } \alpha = 4\pi k/\lambda$$

où n est l'indice de réfraction du film, s est l'indice de réfraction du substrat, α est le coefficient d'absorption du film, λ la longueur d'onde, k le coefficient d'extinction et d l'épaisseur du film. L'indice de réfraction de la silice fondue est donné par [25]

$$s^2 = 1 + \frac{0,6961663 \lambda^2}{\lambda^2 - 0,0684043^2} + \frac{0,4079426 \lambda^2}{\lambda^2 - 0,1162414^2} + \frac{0,8974794 \lambda^2}{\lambda^2 - 9,896161^2} \quad (2-10)$$

Celui du film est approché par

$$n = n_0 + \frac{10^5 n_1}{\lambda^2} + \frac{10^9 n_2}{\lambda^4}. \quad (2-11)$$

Les valeurs de n_0 et d sont déterminées dans la zone de faible absorption, puis les autres valeurs sont ajustées dans les domaines d'absorption correspondants.

2.4.2 Spectroscopie de photoluminescence

2.4.2.1 Photoluminescence continue

La spectroscopie de photoluminescence continue permet de caractériser les propriétés optiques d'un matériau semi-conducteur.

Un rayonnement laser est envoyé sur l'échantillon comportant une densité N de centres optiquement actifs. Sous l'effet du laser, les centres optiquement actifs sont excités puis se dés excitent pendant un temps caractéristique τ , émettant des photons de longueur d'onde λ . Ces photons sont ensuite dirigés vers la fente d'entrée d'un monochromateur à réseaux. Les photons sont ensuite détectés soit par un photomultiplicateur opérant dans le visible (300 – 800 nm), soit par un photomultiplicateur InGaAs opérant dans l'infrarouge (800 – 1600 nm). En PL continue, la longueur d'onde excitatrice est fixée et on mesure l'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde.

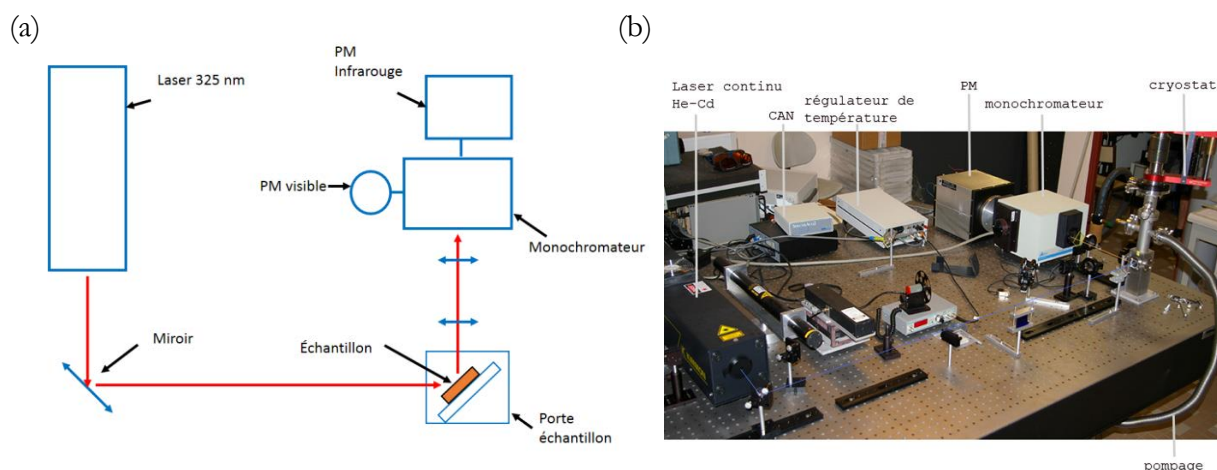


Figure 2-16 (a) Schéma de principe et (b) photographie du montage de PL continue

La Figure 2-16 représente le schéma du montage expérimental utilisé au cours de cette thèse. Avec ce dispositif, il est possible de détecter l'émission de 300 nm à 1650 nm. La source d'excitation utilisée est un laser à gaz He-Cd de longueur d'onde 325 nm (3,82 eV) d'une puissance moyenne de 30 mW.

Un monochromateur placé devant les détecteurs permet de sélectionner la longueur d'onde de détection. Ce système est couplé à deux photomultiplicateurs (PM). Le premier est un PM à photocathode INP/InGaAs, refroidi à 193 K à l'aide d'azote liquide pour améliorer le rapport signal sur bruit, et qui permet d'effectuer des mesures dans le domaine 500 – 1650 nm. Le second est un PM couvrant le domaine UV-Visible permettant d'effectuer des mesures de 300 à 800 nm. Le signal du PM est envoyé vers un convertisseur analogique numérique, permettant d'obtenir les intensités de PL pour chaque longueur d'onde. Le logiciel Synergy permet de visualiser en temps réel l'intensité de PL en fonction de la longueur d'onde. Les spectres sont

corrigés de la réponse du détecteur, des réseaux, et des éléments optiques passifs. Une lampe étalon à filament du tungstène est utilisée pour le spectre de référence.

Il est possible d'effectuer des mesures à basses températures et en fonction de la température grâce à la présence d'un cryostat conçu et réalisé au laboratoire. Le refroidissement se fait à l'aide d'une circulation d'hélium liquide et la température de l'échantillon est régulée à l'aide d'un élément chauffant.

2.4.2.2 Excitation de photoluminescence

Le principe de l'excitation de photoluminescence consiste à faire varier la longueur d'onde d'excitation tout en détectant l'intensité de PL de l'échantillon correspondante à une longueur d'onde fixe. Cela permet de sonder les mécanismes d'absorption et d'excitation donnant lieu à la luminescence de l'échantillon.

Le dispositif expérimental utilisé pour mesurer l'excitation de photoluminescence dans le domaine UV-Vis a été mis en place dans le cadre de ma thèse. En effet, jusque-là l'équipe ne disposait que d'un système avec une excitation variant entre 410 et 1800 nm, utilisant un laser OPO (Oscillateur Paramétrique Optique) [26]. Les bandes d'excitation de la transition $4f-5d$ du cérium se situant à plus haute énergie – aux environs de 300nm – la mise en place d'un nouveau dispositif permettant une excitation à plus haute énergie s'est donc avérée indispensable.

La source d'excitation de notre dispositif d'excitation de photoluminescence est une lampe Xénon de 15A et d'une puissance maximale de 300W, émettant dans le domaine UV-Visible. Le rayonnement émis par la lampe est dirigé sur l'entrée d'un monochromateur (Triax 180) qui sélectionne une longueur d'onde déterminée. Ce rayonnement est ensuite focalisé sur l'échantillon. Le signal émis par l'échantillon est alors détecté par le système employé pour la PL continue, que nous avons décrit précédemment.

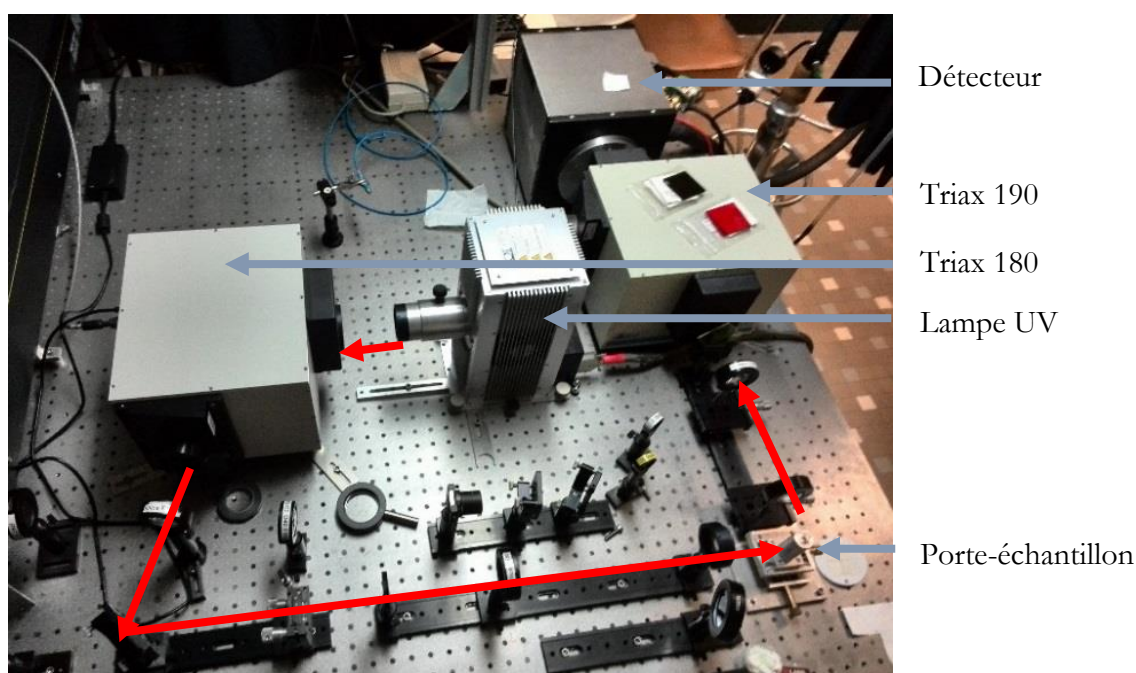


Figure 2-17 Montage utilisé pour les mesures d'excitation de photoluminescence

a. Mise en place du dispositif d'excitation de photoluminescence

La première étape du montage du dispositif d'excitation de photoluminescence consiste à optimiser le trajet optique emprunté par le faisceau exciteur.

Il faut ensuite étalonner le système, afin de connaître l'intensité reçue par l'échantillon. Pour cela, le détecteur UV-Visible a été placé à la place de l'échantillon. Les fentes du Triax 180 sont ouvertes à 2000 μm (conditions réelles) et donc on mesure dans ces conditions exactement ce que reçoit l'échantillon pour chaque longueur d'onde. Il faut enfin corriger ce spectre par la réponse du détecteur donnée par le constructeur pour avoir la courbe réelle de l'intensité en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

2.4.2.3 Photoluminescence résolue en temps

a. Principe

Considérons un système à deux niveaux dans son état fondamental. Il peut être excité par un flux de photons ϕ avec une section efficace d'excitation σ_{AB} vers l'état B. Le retour vers le niveau fondamental peut se faire de manière radiative avec l'émission d'un photon, ou de manière non radiative (désexcitation par émission de phonons, désexcitation Auger, recombinaison de surface ou sur des pièges).

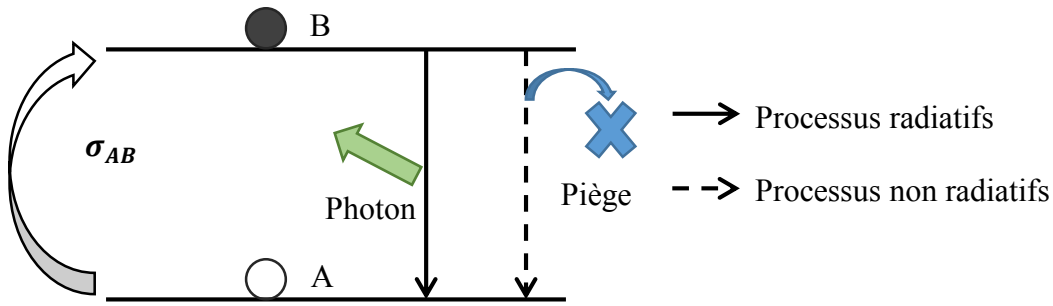


Figure 2-18 Schéma d'un système à deux niveaux

La population N_B du niveau B dépend de la population N_A du niveau A et du temps de déclin τ . Elle est gouvernée par l'équation dynamique suivante

$$\frac{dN_B}{dt} = \sigma_{AB}\phi N_A - \frac{N_B}{\tau} \quad (2-12)$$

Où $\sigma_{AB}\phi N_A$ correspond à la population du niveau B à partir du niveau A et N_B/τ correspond à la désexcitation du niveau B vers le niveau A. De plus, le nombre total d'électrons N est fixe et vaut $N = N_A + N_B$.

Le temps de déclin τ dépend des temps de déclin des processus radiatifs τ_{rad} et des processus non radiatifs $\tau_{non rad}$ et s'écrit

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{non rad}} \quad (2-13)$$

En prenant comme condition initiale $N_B = 0$ à $t = 0$, la solution de l'équation (2-12) est donnée par :

$$N_B = \frac{\sigma_{AB}\phi N\tau}{\sigma_{AB}\phi\tau + 1} \left(1 - e^{-\left(\frac{1}{\tau} + \sigma_{AB}\phi\right)t} \right) \quad (2-14)$$

L'intensité de PL s'en déduit, celle-ci étant directement proportionnelle à N_B .

Une source d'excitation discontinue, laser pulsé ou laser continu associé à un hacheur, est nécessaire pour des mesures de photoluminescence résolue en temps. L'échantillon est excité pendant un temps court, puis on mesure le déclin de l'intensité de PL une fois l'excitation coupée. Les temps caractéristiques sont le temps de montée et de déclin de PL. La mesure du temps de montée de PL n'est valable que s'il est supérieur à la durée de l'impulsion. De même, la fréquence de répétition des pulsations doit être supérieure au temps de déclin mesuré.

b. Dispositif expérimental

Le laser servant de source d'excitation pour la PL résolue en temps est un laser YAG:Nd³⁺ triplé en fréquence, émettant à 355nm (3,49 eV). La fréquence de répétition est de 10 Hz et la durée de chaque impulsion est de 20ns. L'équipe dispose également d'un laser OPO (Oscillateur Paramétrique Optique) permettant d'obtenir des longueurs d'ondes comprises entre 410 nm et 710 nm, mais celui-ci n'est pas utilisé dans le cadre des travaux présentés dans cette thèse.

Le temps de réponse du détecteur est de 3ns, correspondant au temps de transit des électrons dans les dynodes. Le courant délivré traverse ensuite une résistance dont la valeur peut être variée entre 50 Ω et 100M Ω . Lorsque la résistance augmente, l'intensité de PL associée augmente, conformément à la loi d'Ohm ($U=RI$). Cependant, l'augmentation de la résistance entraîne une augmentation du temps de réponse total du système d'amplification, donné par $\tau = RC$. Pour que les mesures effectuées soient pertinentes, le temps de réponse du système de détection doit être inférieur aux temps de déclin que l'on souhaite mesurer. Il faut donc optimiser le choix de la résistance afin de maximiser l'intensité de PL tout en minimisant le temps de réponse du système. Ce signal est ensuite envoyé vers un oscilloscope numérique, permettant de moyenniser la courbe du temps de déclin sur plusieurs accumulations afin d'augmenter le rapport signal sur bruit.

2.5 Bibliographie du chapitre 2

- [1] H. Rinnert, Caractérisation Structurale et Optique Du Silicium Amorphe Hydrogéné et Des Oxydes de Silicium Photoluminescents Elaborés Par Évaporation, Université Henri Poincaré, 1999.
- [2] E. J. Preisler, O. J. Marsh, R. A. Beach, and T. C. McGill, Journal of Vacuum Science & Technology B 19, 1611 (2001).
- [3] A. Pfau and K. D. Schierbaum, Surface Science 321, 71 (1994).
- [4] E. Bêche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades, and G. Flamant, Surface and Interface Analysis 40, 264 (2008).
- [5] M. Roussel, Etude et modélisation de la précipitation de particules de silicium dans des couches de silice nanométriques, THESE, Université de Rouen, 2012.
- [6] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, and S. P. Ringer, Atom Probe Microscopy (Springer-Verlag New York Inc., New York, 2012).
- [7] W. Weber, Phys. Rev. B 15, 4789 (1977).
- [8] M. Marinov and N. Zotov, Phys. Rev. B 55, 2938 (1997).
- [9] J. D. Joannopoulos and W. B. Pollard, Solid State Communications 20, 947 (1976).
- [10] F. Wooten, K. Winer, and D. Weaire, Phys. Rev. Lett. 54, 1392 (1985).
- [11] N. N. Ovsiuk and V. N. Novikov, Phys. Rev. B 57, 14615 (1998).
- [12] Z. Iqbal and S. Veprek, J. Phys. C: Solid State Phys. 15, 377 (1982).
- [13] R. Alben, D. Weaire, J. E. Smith, and M. H. Brodsky, Phys. Rev. B 11, 2271 (1975).
- [14] C.-Y. Peng, C.-F. Huang, Y.-C. Fu, Y.-H. Yang, C.-Y. Lai, S.-T. Chang, and C. W. Liu, Journal of Applied Physics 105, 083537 (2009).
- [15] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, Phys. Rev. B 28, 1928 (1983).
- [16] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, Solid State Communications 39, 625 (1981).
- [17] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, Solid State Communications 58, 739 (1986).
- [18] M. A. Paesler, D. A. Anderson, E. C. Freeman, G. Moddel, and W. Paul, Phys. Rev. Lett. 41, 1492 (1978).
- [19] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, Journal of Vacuum Science & Technology A 4, 689 (1986).
- [20] S.-Y. Lin, Journal of Applied Physics 82, 5976 (1997).
- [21] H. Z. Song, X. M. Bao, N. S. Li, and X. L. Wu, Applied Physics Letters 72, 356 (1998).
- [22] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, Phys. Stat. Sol. (b) 15, 627 (1966).
- [23] J. C. Manifacier, J. Gasiot, and J. P. Fillard, J. Phys. E: Sci. Instrum. 9, 1002 (1976).
- [24] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16, 1214 (1983).
- [25] I. H. Malitson, Journal of the Optical Society of America 55, 1205 (1965).
- [26] E. Steveler, Etude Des Mécanismes de Photoluminescence Dans Les Nitrures et Oxydes de Silicium Dopés Aux Terres Rares (Er, Nd), Université de Lorraine, 2012.

Chapitre 3

Démixtion et recuit sous faisceau laser dans l'oxyde de silicium SiO dopé au cérium

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés structurales et optiques de films minces de SiO dopés Ce. Les couches minces de SiO non dopées ont déjà été étudiées auparavant dans l'équipe [1]. Lors de recuits à une température suffisamment élevée, une démixtion a lieu suivant la réaction $2 SiO \rightarrow Si + SiO_2$. Elle donne lieu à la formation de silicium pur dans un environnement de SiO₂.

Dans une première partie nous étudierons les effets d'un recuit sur la démixtion de la matrice dans un film non dopé, en utilisant la spectroscopie d'absorption infrarouge et la spectroscopie de diffusion Raman. Les résultats obtenus seront comparés avec les films dopés avec du cérium.

Dans une seconde partie, nous nous intéresserons aux propriétés de luminescence du cérium dans les films minces de SiO. Nous verrons qu'un recuit à une température supérieure à 900°C conduit à l'activation de la luminescence du cérium dans ces films. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux processus d'excitation du cérium par photoluminescence d'excitation. La spectroscopie d'absorption infrarouge et la diffraction des rayons X en incidence rasante nous permettront de mieux comprendre l'origine de la luminescence obtenue à 1100°C.

Enfin, dans une dernière partie, nous nous focaliserons sur les effets de recuit laser dans les oxydes de silicium dopés cérium. Nous montrerons que lorsque des films minces de SiO dopés avec du cérium non recuits sont soumis à un faisceau laser focalisé, une démixtion locale peut être activée. Nous étudierons les effets de démixtion en fonction de la puissance laser et de la concentration en cérium.

3.2 Influence du cérium sur la structure chimique de SiO

Lors des recuits à haute température, une démixtion est observée dans SiO selon la formule $2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$. Dans cette partie, nous allons considérer le cas de films minces de SiO dopés Ce, et étudier l'influence du cérium sur la séparation de phase observée dans SiO. Nous allons tout d'abord rappeler la séparation de phase dans des films minces de SiO non dopés, en comparant des films recuits jusqu'à 900°C.

3.2.1 Séparation de phase dans SiO non dopé

3.2.1.1 Evolution de la stoechiométrie de la matrice

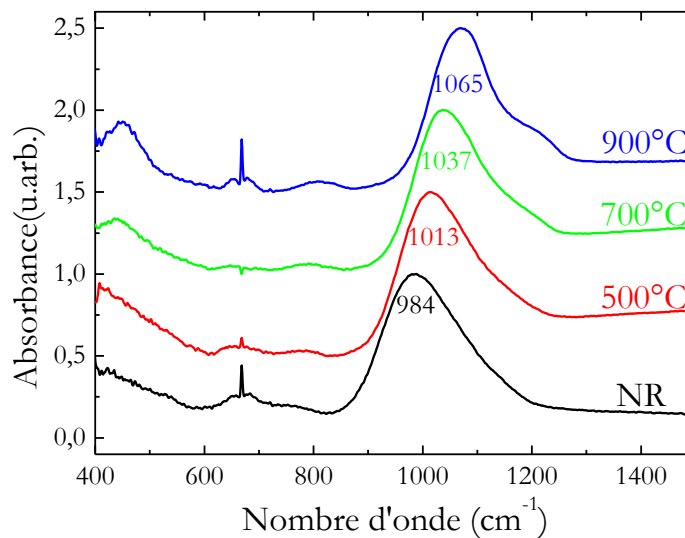


Figure 3-1 Spectres d'absorption infrarouge de films minces de SiO non dopés, non recuit et recuits à différentes températures

La Figure 3-1 montre les spectres d'absorption infrarouge de films minces de SiO non recuits et recuits à différentes températures. Tous les films ont été déposés sur substrat de silicium.

En ce qui concerne l'échantillon non recuit, plusieurs contributions sont visibles, se situant à 400 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , et 984 cm^{-1} . Elles correspondent respectivement aux modes de balancement, d'élongation symétrique et d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si [2–4]. Au fur et à mesure que la température de recuit augmente, l'intensité des contributions à 400 cm^{-1} et 800 cm^{-1} augmente. Parallèlement, la position du pic principal se décale de 984 cm^{-1} vers 1065 cm^{-1} . Cette évolution est interprétée par la séparation de phase progressive au sein de la matrice, aboutissant pour un recuit à 1100°C à la formation d'agrégats de silicium dans une matrice de SiO₂.

Pai et al. [2] ont proposé une relation empirique entre le rapport $x = \frac{[O]}{[Si]}$ et la position ν de la bande de vibration asymétrique de la liaison Si-O-Si qui s'écrit sous la forme :

$$\nu = 965 + 50x \quad (3-1)$$

Cette relation permet de déterminer la stœchiométrie des oxydes de silicium. Dans le cas des échantillons élaborés au sein de l'équipe, la relation empirique suivante a été établie [1] :

$$\nu = 918 + 81x \quad (3-2)$$

Celle-ci a été déterminée en élaborant des couches minces de SiO et de SiO₂ dont les compositions chimiques ont été étudiées par analyse dispersive en énergie (EDS) et spectroscopie d'absorption infrarouge. En utilisant cette relation, nous pouvons estimer la composition de la matrice en fonction de la température de recuit. Les résultats sont donnés dans la Table 3-1.

Table 3-1 Evolution de la teneur en oxygène de la matrice de SiO non dopé pour différentes température de recuit

Température de recuit (°C)	Non recuit	500	700	900
Rapport [O]/[Si]	0,82	1,17	1,47	1,81

Pour l'échantillon non recuit, la composition de la matrice est légèrement déficitaire en oxygène, puisque nous obtenons un film mince de composition SiO_{0,78} et non SiO₁ comme attendu. Le changement de composition de la matrice démarre dès 500°C, avec une augmentation de la teneur en oxygène de la matrice, qui augmente continument lorsque la température de recuit augmente. Tous les films sont recuits sous ultravide, ce qui exclut l'oxydation des films pendant leur recuit. De plus, tous les échantillons ont été recuits puis analysés peu après leur élaboration, laissant peu de temps pour qu'un phénomène d'oxydation de surface puisse se produire. Le changement de composition de la matrice avec l'augmentation de la température de recuit est lié à la démixtion de la matrice, et à l'agrégation progressive de l'excès de silicium. Il faut des températures de recuit supérieures à 900°C pour que la démixtion soit totalement terminée.

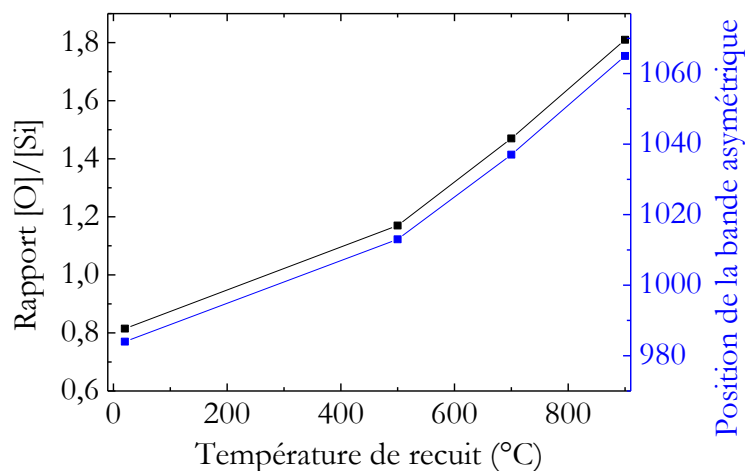


Figure 3-2 Evolution du rapport $[O]/[Si]$ de la matrice d'oxyde et de la position de la bande asymétrique de la liaison Si-O-Si en fonction de la température de recuit

La Figure 3-2 représente conjointement les évolutions du ratio $[O]/[Si]$ (cf. Table 3-1) et de la position de la contribution principale de la liaison Si-O-Si en fonction de la température de recuit. Le décalage de la bande asymétrique suit une évolution similaire à celle du rapport $[O]/[Si]$ mettant ainsi en évidence un lien entre la démixtion et le décalage du pic à 984 cm^{-1} .

3.2.1.2 Evolution de l'excès de silicium

Il est également possible de suivre l'évolution de l'excès de silicium en fonction de la température par spectroscopie Raman. La Figure 3-3 représente les spectres Raman de films minces de SiO non dopés, déposés sur substrat de silicium. Les spectres sont dominés par une forte contribution à 520 cm^{-1} qui correspond au mode transverse optique (TO) du silicium cristallin du substrat. Une seconde contribution à 300 cm^{-1} est visible pour tous les spectres, et correspond au mode transverse acoustique (TA) du substrat. Pour des recuits à 500°C ou 700°C , il y a peu d'évolution, et c'est seulement à 900°C qu'apparaissent deux bandes larges et intenses centrées à 150 cm^{-1} et 480 cm^{-1} . Ces dernières sont attribuées respectivement au mode transverse acoustique et au mode transverse optique [5] du silicium amorphe. La présence de ces bandes permet donc de prouver l'existence d'un excès de silicium. Ces résultats de spectroscopie de diffusion Raman couplés aux résultats de spectroscopie d'absorption infrarouge présentés dans la partie précédente permettent de mettre en évidence une séparation de phase au sein de la matrice de SiO.

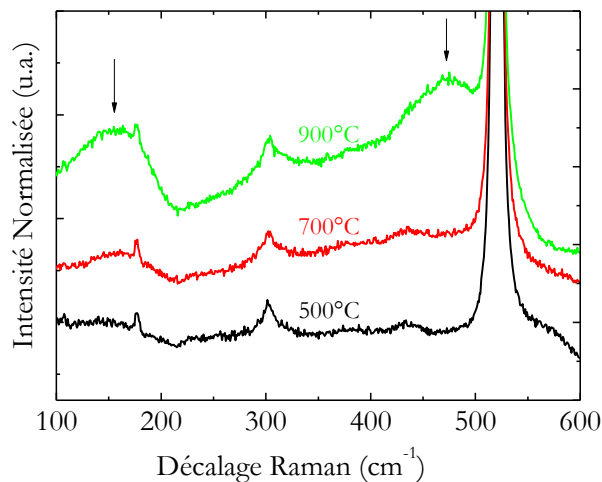


Figure 3-3 Spectres Raman d'un film mince de SiO non dopé déposé sur substrat de silicium pour différentes températures de recuit entre 500°C et 900°C . Les flèches indiquent les contributions provenant du silicium amorphe.

3.2.2 Séparation de phase dans SiO dopé Cérium

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au cas des films minces de SiO dopés au cérium. Pour cela, plusieurs séries dopées au cérium ont été élaborées, contenant entre 1% et 6% de cérium. Pour chaque série, nous avons effectué des recuits à 500°C , 700°C et 900°C sous ultravide ainsi qu'à 1100°C sous atmosphère contrôlée d'azote.

3.2.2.1 Evolution de la stœchiométrie de la matrice

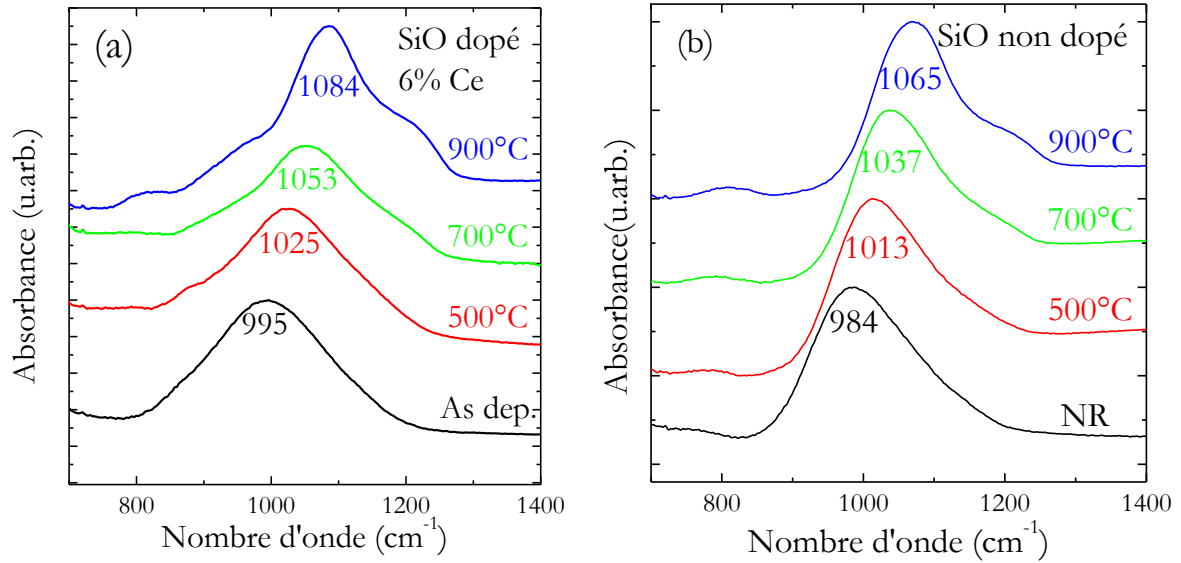


Figure 3-4 Spectres d'absorption IR d'un film mince de SiO dopé Ce en fonction de la température de recuit (a) pour un échantillon dopé avec 6% de Ce (b) pour un échantillon non dopé.

Nous allons désormais nous intéresser au processus de séparation de phase dans les couches minces de SiO dopées au cérium. La Figure 3-4(a) montre l'évolution des spectres d'absorption infrarouge de l'échantillon SiO dopé avec 6% de cérium. La Figure 3-4(b) reprend les spectres concernant l'échantillon non dopé pour rappel.

Considérons tout d'abord les films de SiO dopés. La bande d'élongation se décale de 995 cm^{-1} pour l'échantillon non recuit vers 1084 cm^{-1} pour l'échantillon recuit à 900°C . Cette évolution est similaire à celle observée dans le cas de films de SiO non dopés. On note cependant qu'il existe un décalage d'environ 10 cm^{-1} dans la position de la bande entre les films dopés et les films non dopés. Ce décalage est supérieur à la sensibilité du système de détection qui est de 4 cm^{-1} , il est donc non négligeable.

Le changement de la fréquence de vibration pourrait être engendrée par la présence de cérium au sein de la couche mince. Il est possible d'approximer la modélisation de la fréquence de vibration associée à une liaison par un modèle d'oscillateurs harmoniques. La fréquence de vibration ω est de la forme $\omega = \sqrt{\frac{k}{m^*}}$, où k est la force de rappel de l'oscillateur modélisant la force de la liaison, et m^* est la masse réduite du système. Dans le cas d'un système à n masses, la masse réduite s'écrit sous la forme $\frac{1}{m^*} = \sum_n \frac{1}{m_i}$ où m_i est la masse de la i -ème particule. Intéressons-nous au cas où un atome d'oxygène ou de silicium est remplacé par un atome de cérium. La masse molaire de l'oxygène est de 16 g.mol^{-1} , celle du silicium est de 28 g.mol^{-1} et celle du cérium est de 140 g.mol^{-1} . Si un atome de cérium se substitue à un des deux autres types d'atome, la masse réduite sera augmentée, et donc la fréquence de vibration sera diminuée. Or, nous observons que la fréquence de vibration est plus élevée pour un échantillon dopé que pour un échantillon non dopé. Cette hypothèse est donc infirmée.

Deux effets peuvent expliquer un décalage de la fréquence de vibration vers des valeurs plus élevées :

- Une plus grande teneur en oxygène de la matrice en présence de cérium. Le cérium est un élément s'oxydant extrêmement facilement. Même si les échantillons sont élaborés sous vide, la présence d'oxygène résiduel au sein de la pépite de cérium n'est pas à exclure. Dès lors, le cérium est évaporé en partie sous forme d'oxyde, augmentant la quantité d'oxygène dans le film mince.
- Une démixtion plus avancée. Dans ce cas, cela signifie que le cérium joue un rôle de « favorisateur » de tétraèdres de SiO_4 dans la matrice de SiO , ce qui va accélérer le processus de démixtion dans le film mince.

Afin de tester ces hypothèses, nous avons représenté l'évolution de la position de la bande asymétrique de la liaison Si-O-Si en fonction de la température de recuit, pour un film non dopé et pour un film dopé avec 6% de Ce sur la Figure 3-5. L'encart représente la différence entre les deux courbes avec l'augmentation de la température de recuit. Lorsque la température de recuit augmente, l'écart entre les deux courbes est toujours présent et se renforce. Afin d'expliquer cette évolution, il faut discuter les deux hypothèses écrites ci-dessus.

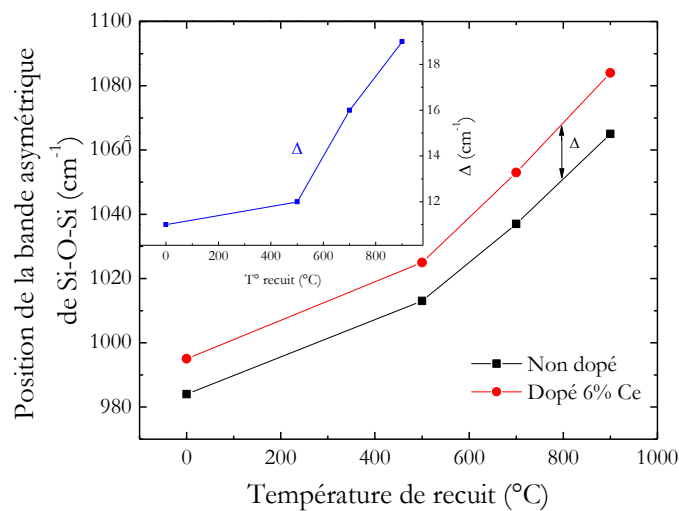


Figure 3-5 Décalage de la bande d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si pour un film mince de SiO non dopé et dopé à 6% de Ce. L'écart de la position de la bande entre un film dopé et un film non dopé est représenté dans l'insert.

Le décalage présent dès l'échantillon non recuit est expliqué par une teneur en oxygène un peu plus élevée dans le cas de l'échantillon dopé au cérium, apporté par l'évaporation du cérium. Si c'était le seul effet en cause, la valeur du décalage serait constante avec la température de recuit. Nous constatons que le décalage Δ augmente avec l'augmentation de la température de recuit ce qui traduit une accélération de la séparation de phase de l'oxyde en présence de cérium.

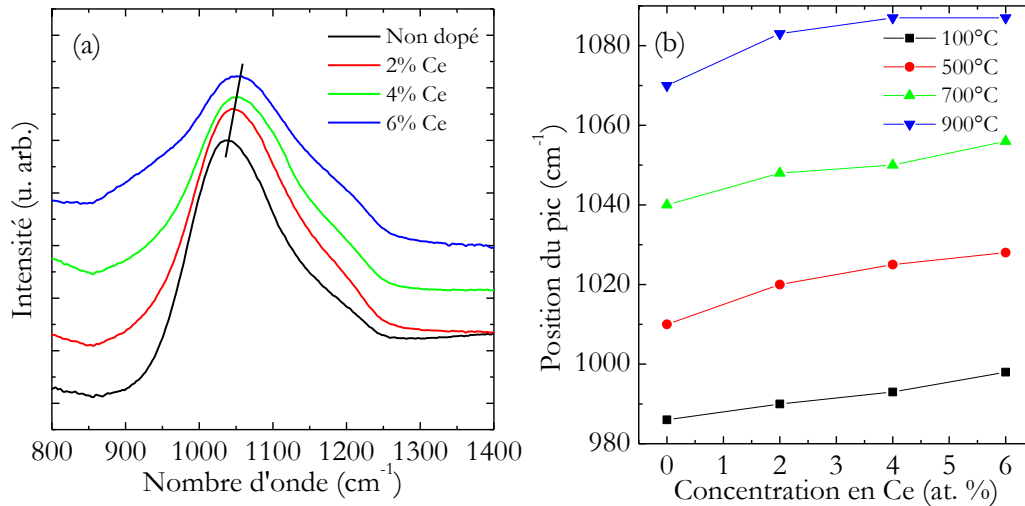


Figure 3-6 Position de la bande de vibration asymétrique de la liaison Si-O-Si (a) pour un recuit à 700°C à différentes concentrations en cérium (b) en fonction de la concentration en cérium pour différentes températures de recuit

La Figure 3-6 représente l'évolution de la position de la bande du mode d'elongation asymétrique de la liaison Si-O-Si avec la concentration de cérium pour différentes températures de recuit. A température de recuit égale, on peut remarquer que plus la concentration en cérium est élevée, plus la position de la bande du mode d'elongation asymétrique pour les recuits intermédiaires est centrée à des valeurs de plus en plus grandes. Cela confirme l'influence du cérium sur la démixtion du film de SiO. Afin de compléter l'étude de l'influence du cérium sur la démixtion dans les films minces de SiO, nous allons maintenant procéder à des mesures de spectroscopie de diffusion Raman.

3.2.2.2 Suivi de l'évolution de l'excès de silicium par spectroscopie de diffusion Raman

La Figure 3-7 montre les spectres de diffusion Raman des échantillons recuits à différentes températures pour différentes concentrations de cérium. Intéressons-nous d'abord aux échantillons recuits à 500°C, représentés sur la Figure 3-7(a). Pour un échantillon non dopé, nous n'observons pas de signal autour de 150 cm⁻¹ ni autour de 480 cm⁻¹, indiquant l'absence de silicium amorphe. La démixtion n'a donc pas encore commencé. Pour l'échantillon dopé avec 1% de cérium, nous observons l'émergence de deux pics d'intensité faible à 150 cm⁻¹ et à 480 cm⁻¹. Ces pics apparaissent plus intenses dans le cas de l'échantillon dopé avec 4% de cérium. Lorsque l'on augmente la température de recuit à 700°C (Figure 3-7(b)), nous observons déjà ces pics sur les spectres de l'échantillon non dopé. Ces derniers sont encore plus nettement distinguables dans le cas des échantillons dopés avec du cérium. Enfin, dans le cas d'un recuit à 900°C (Figure 3-7(c)), les bandes du silicium amorphe sont clairement visibles pour les échantillons non dopés et dopés avec 1% de cérium. Par contre, pour l'échantillon dopé avec 4% de cérium elles sont plus faibles. Ceci indique une cristallisation progressive de l'excès de silicium. En effet, un épaulement au pic à 480 cm⁻¹ vers les hauts nombre d'onde indique la formation de silicium cristallin.

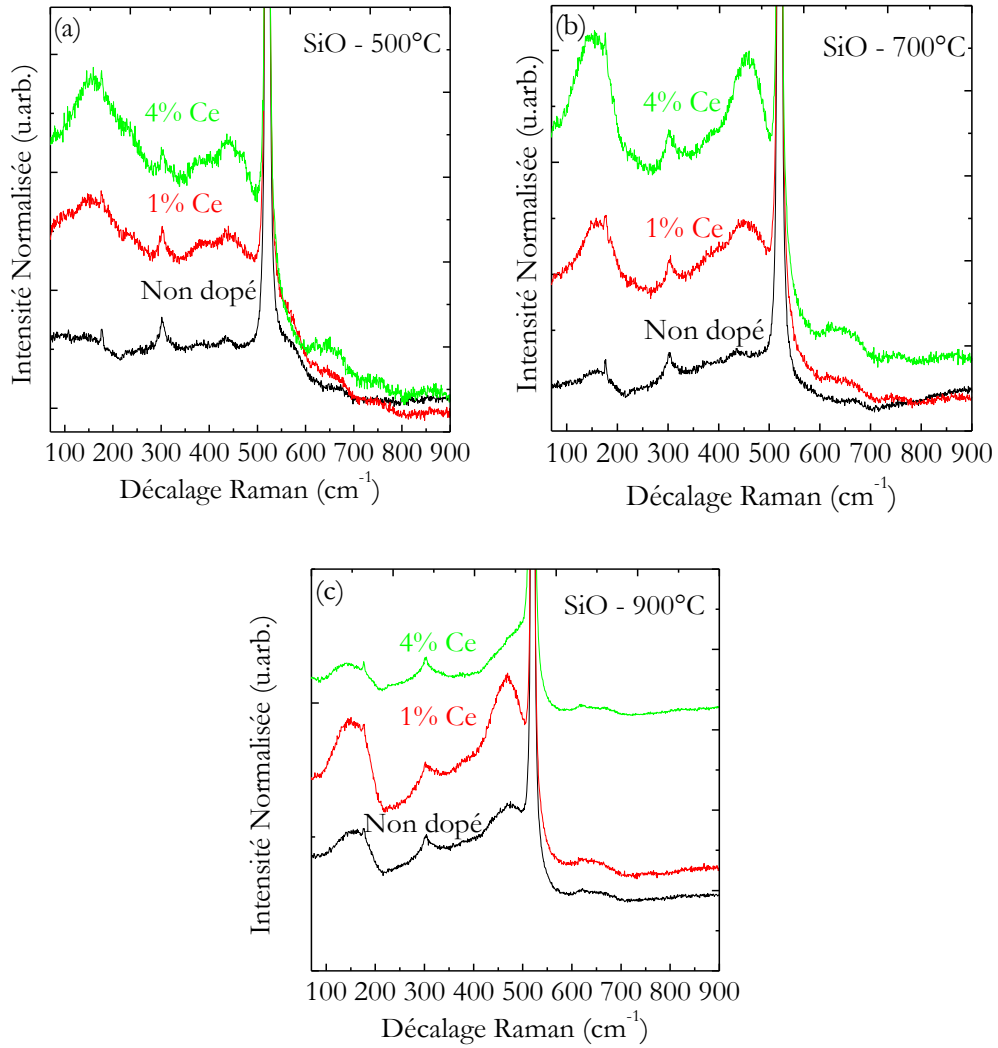


Figure 3-7 Spectres de diffusion Raman des SiO non-dopé, 1% et 4% par température de recuit, 500°C (a), 700°C (b) et 900°C (c).

Nos mesures montrent clairement que le cérium active la démixtion dans les films minces de SiO. Plus la concentration en cérium est élevée, plus la démixtion a lieu à basse température.

3.2.2.3 Origine microscopique de la démixtion et rôle des terres rares dans l'organisation structurale des verres

Dans cette partie, nous allons essayer de comprendre le rôle du cérium dans la démixtion de l'oxyde de silicium. Nous n'avons pas procédé à des analyses chimiques sur les échantillons non recuits, mais l'élaboration des échantillons se faisant sous vide poussé, l'apport d'oxygène, permettant d'oxyder le Ce est limité à l'oxygène contenu dans la matrice. Il est raisonnable de supposer que les atomes de cérium sont répartis uniformément dans la matrice lors du dépôt, et qu'il reste majoritairement sous forme de cérium métallique dans le cas des échantillons non recuits. Lorsque la température de recuit augmente, la diffusion des atomes au sein de la matrice va être de plus en plus facilitée, et ainsi, le cérium va être aisément capté par l'oxygène de la matrice, dégageant un excès de silicium suivant la formule



La valeur de x dans la formule précédente varie entre 0 et 2, car les oxydes de cérium thermodynamiquement stables dans les oxydes de silicium sont essentiellement CeO_2 et Ce_2O_3 . Ainsi, plus la concentration en cérium sera importante dans la matrice, plus les atomes d'oxygène/ de cérium diffusant dans la matrice seront susceptibles de rencontrer tôt un atome de cérium/ d'oxygène et donc plus la séparation de phase sera initiée tôt. Afin de trouver une raison à la favorisation de la démixtion en présence de cérium, il est possible de s'appuyer sur les électronégativités et les énergies de liaison des différents éléments présents au sein de la matrice.

Table 3-2 Electronégativité de Pauling de différents éléments [6]

Eléments	O	Si	Ce	Nd	Er
Electronégativité	3,44	1,9	1,12	1,14	1,24

Les électronégativités de Pauling sont représentées dans la Table 3-2. Plus un élément possède une électronégativité élevée – sur une échelle allant de 1 à 4 – plus il capturera facilement les électrons. Ainsi l'oxygène a tendance à capturer les électrons des autres éléments possédant une électronégativité plus faible. Le cérium étant moins électronégatif que le silicium, il cèdera plus facilement ses électrons à l'oxygène afin de former une liaison avec ce dernier, et dégageant ainsi un excès de silicium dans la matrice. Cependant, ce phénomène seul ne peut pas expliquer l'influence du cérium sur SiO, qui à notre connaissance n'a pas été observé dans le cas d'autres terres rares. Or, l'électronégativité du néodyme ou de l'erbium sont également inférieures à celles du silicium, ce qui devrait entraîner les mêmes conséquences. Ainsi, même si la faible électronégativité du cérium joue un rôle dans son influence sur le système, elle ne permet pas à elle seule de décrire le phénomène.

Table 3-3 Enthalpies de liaisons de différents éléments avec l'oxygène [7]

Liaison	Ce-O	Si-O	Nd-O	Er-O
Enthalpie (kJ/mol)	795	799	703	615

Comparons maintenant les énergies de liaison entre les différents éléments vus précédemment et l'oxygène. Ces énergies de liaison sont représentées dans la Table 3-3. On constate que les énergies des liaisons Ce-O et Si-O sont à peu près équivalentes, alors que cette fois-ci, les énergies des liaisons Nd-O et Er-O sont plus faibles. Ainsi, dans la matrice de SiO, le cumul des deux phénomènes permettent d'expliquer l'accélération du phénomène de démixtion en présence de cérium. La faible électronégativité du cérium va favoriser la liaison de ce dernier avec l'oxygène. Comme la liaison Ce-O est aussi solide que la liaison Si-O, elle se rompra plus difficilement qu'une liaison Nd-O ou Er-O au bénéfice d'une liaison Si-O.

Enfin, nous avons essayé de chercher quels rôles pouvait jouer les terres rares dans les verres. La première description de l'état vitreux a été faite par Zachariasen [8]. Il s'est intéressé aux verres d'oxydes, et a établi les 4 lois empiriques suivantes :

- Un cation est entouré par 3 ou 4 oxygènes

- Aucun oxygène ne peut être lié à plus de 2 cations
- Les polyèdres ne peuvent partager que des sommets communs et non pas des arêtes ni des faces
- Au moins 3 sommets des polyèdres doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Les cations sont répartis en différentes catégories, selon leur rôle :

- Les ions formateurs de réseau tels que Si, Ge, B, P, As. Ces ions vont obéir aux 4 lois énoncées plus tôt, et donc vont créer des polyèdres de faible coordinence. Ils sont reliés entre eux par les oxygènes pontants.
- Les ions modificateurs de réseau tels que les ions de la famille des alcalins ou des alcalino-terreux. L'insertion de ces ions va provoquer des discontinuités dans le réseau d'ions. En leur présence, une partie des oxygènes pontants, c'est-à-dire liés à deux cations formateurs de la matrice vont devenir des oxygènes non pontants (ONP), liés à un seul cation formateur. Ils possèdent une coordinence plus élevée que les ions formateurs, c'est-à-dire qu'ils seront reliés à plus d'oxygène. L'insertion d'ions modificateurs dans la matrice change ses propriétés physico-chimiques, et modifie notamment sa viscosité et sa température de transition vitreuse. Si des ions supplémentaires sont insérés dans la matrice, ils peuvent aussi jouer le rôle de compensateurs de charges.
- Les ions intermédiaires qui ont un comportement intermédiaire entre les ions formateurs de réseau et les ions modificateurs. S'ils sont insérés seuls dans la matrice, ils auront le rôle de modificateurs. Insérés en compagnie d'ions modificateurs, les modificateurs agiront en compensateurs de charge, et dans ce cas les ions intermédiaires auront un rôle de formateur. Dans cette famille, il y a Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} mais aussi les ions de terres rares.

Divers critères ont été utilisés pour définir dans quelle famille se trouvent les ions.

Actuellement, le critère le plus utilisé est le critère de Dietzel [9], basé sur la force de champ ionique A . Cette dernière est définie comme Z/r^2 où Z est la charge du cation et r est sa distance à l'atome d'oxygène (exprimée en Angstrom). Lorsque $A > 1$, l'ion est un formateur de réseau, et pour $A < 0,35 - 0,4$ l'ion est un modificateur de réseau. Enfin, les ions intermédiaires ont des valeurs de force de champ comprises entre ces deux valeurs. Le cérium possédant une force de champ valant 0,4, c'est un ion à la limite entre les ions intermédiaires et les ions modificateurs. Cela montre la possibilité de l'activation de la démixtion.

Pour résumer :

La caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge et par spectroscopie de diffusion Raman a permis de mettre en évidence que la présence de cérium favorise la démixtion de la matrice d'oxyde. Celle-ci se déroule à des températures de plus en plus basses au fur et à mesure que la concentration en cérium augmente.

3.3 Luminescence des couches minces de SiO dopées Ce

Dans cette seconde partie, nous allons porter notre attention sur la luminescence des couches minces de SiO dopées Ce. Pour cela dans un premier temps, nous étudierons l'émission du cérium en photoluminescence continue. Les propriétés de photoluminescence pour différentes températures de recuit et différentes concentrations en cérium seront passées en revue. Dans le but de comprendre les mécanismes d'excitation du cérium, nous étudierons les échantillons par spectroscopie d'excitation de photoluminescence.

3.3.1 Etude de la désexcitation radiative des films minces de SiO dopés Ce

Commençons par nous intéresser aux propriétés de luminescence continue des oxydes de silicium dopés au cérium. La Figure 3-8 (a) représente les intensités intégrées de luminescence des couches minces de SiO non dopées et dopées entre 1% et 6% de cérium. Deux régions sont observées :

- Une absence de luminescence pour des températures de recuit inférieures à 900°C.
- Une luminescence intense pour des échantillons recuits à 1100°C

L'absence de luminescence pour les recuits à basse température est inattendue. La matrice étant instable, il n'est pas possible d'effectuer de microscopie afin d'avoir des informations complémentaires sur la structure microscopique de l'échantillon. En ce qui concerne l'échantillon non dopé, l'excès de Si important peut conduire à des défauts, pouvant agir comme centre de recombinaisons non radiatives, d'où l'absence de luminescence.

Pour les recuits intermédiaires, deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'absence de luminescence :

- Un changement de valence. Si le cérium est majoritairement présent sous forme d'ions de Ce^{4+} dans l'oxyde, il n'y aura pas de luminescence car ces ions ne sont pas optiquement actifs. Cependant, les spectres de diffusion Raman ne mettent pas en évidence de pic caractéristique de la formation de CeO_2 , correspondant à un pic à 465 cm^{-1} dans nos films minces. Cette hypothèse peut donc être écartée.
- La formation d'agrégats. La démixtion commence à faible température dans SiO, ce qui peut causer la formation d'agrégats de silicium amorphe, agissant comme des centres de recombinaisons non radiatifs pour le cérium. De plus, nous ne pouvons pas exclure la formation d'agrégats de cérium.

Pour les recuits à 1100°C, une intense luminescence du cérium est visible pour tous les échantillons dopés. Les spectres de photoluminescence normalisés sont représentés sur la Figure 3-8(b). Une bande large, centrée sur 400 nm, avec une largeur à mi-hauteur d'une centaine de nanomètres est observable, caractéristique du cérium. Pour toutes les concentrations en cérium, la forme du spectre et la position du maximum d'intensité sont identiques. Ceci indique que les

ions de Ce^{3+} sont tous dans un environnement chimique similaire. Seule l'intensité change et croît avec l'augmentation de la concentration en cérium.

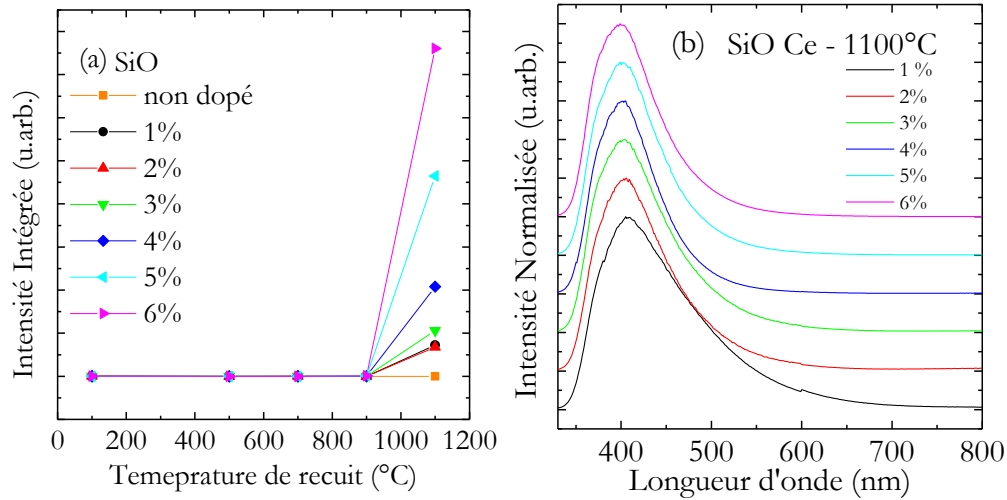


Figure 3-8 (a) Evolution de l'intensité de luminescence de SiO dopé Ce avec la température de recuit (b) PL des échantillons de SiO dopé Ce et recuits à 1100°C normalisés.

L'augmentation brutale de la photoluminescence du cérium au-delà de 900°C suggère un changement d'environnement chimique du cérium. En ce qui concerne l'évolution de l'intensité de luminescence pour les échantillons recuits à 1100°C, on remarque que celle-ci augmente continuellement avec l'augmentation de la concentration en cérium, sans effet de « quenching » dans le domaine de concentration étudié. L'absence de phénomène de « quenching » est surprenante pour des concentrations de cérium aussi élevées. On pourrait en effet s'attendre à ce que la formation d'agrégats de cérium provoque la disparition de la photoluminescence pour des fortes concentrations en cérium, comme c'est le cas avec d'autres dopants.

3.3.2 Mécanismes d'excitation pour les échantillons recuits à 1100°C

La Figure 3-9 présente les spectres d'excitation de photoluminescence des échantillons de SiO dopés Ce et recuits à 1100°C, pour toutes les concentrations en cérium. La longueur d'onde de détection est de 420 nm pour tous les échantillons. De manière générale, et plus particulièrement à 325 nm, l'intensité de luminescence augmente avec la concentration en cérium, en bon accord avec les résultats de photoluminescence continue.

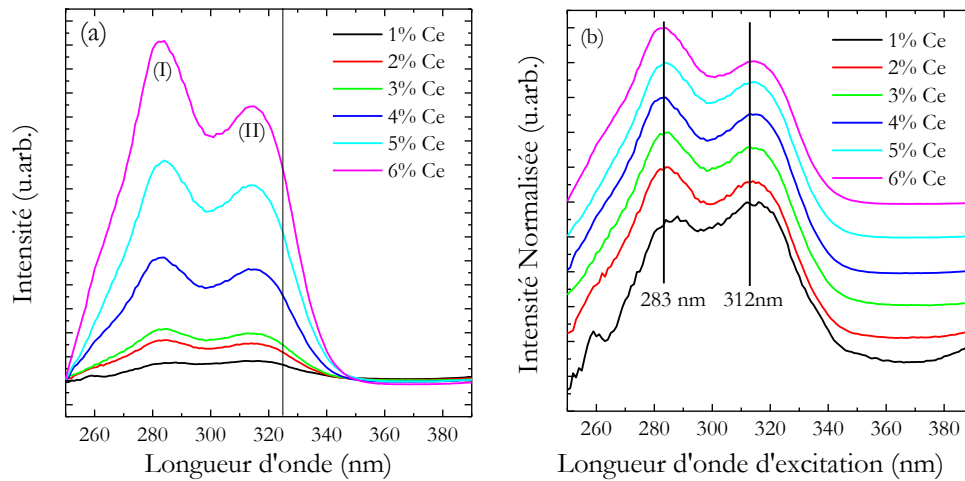


Figure 3-9 Spectres d'excitation de photoluminescence mesurés à température ambiante et à 420nm, pour des échantillons recuits à 1100°C. (a) Spectres non normalisés, (b) spectres normalisés

La Figure 3-9 (b) représentant les spectres normalisés permet de comparer les formes des spectres. Pour toutes les concentrations, les spectres sont composés de 2 bandes, centrées à 283 nm et 312 nm. La position de ces deux bandes est indépendante de la concentration en cérium. Cela corrobore ce que nous avons déjà observé en PL continue, à savoir que le cérium est présent dans un environnement chimique identique pour tous les échantillons. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de la présence de ces deux bandes :

- Une levée de dégénérescence dans les niveaux sondés
- Plusieurs sites pour les ions de cérium au sein de leur environnement dans la matrice.

L'excitation de photoluminescence permet de sonder les états excités du système. En effet, les électrons partent du niveau fondamental et rejoignent les niveaux excités situés à une énergie compatible avec celle apportée par la source d'excitation. Dans le cas du cérium, l'état final est la bande 5d, ce qui aura pour conséquence de provoquer une bande d'excitation large. Une explication possible de la présence de deux contributions au spectre d'excitation du cérium serait une dégénérescence du niveau fondamental d'énergie suffisamment faible pour que les deux niveaux puissent être peuplés à température ambiante. En effet, dans ce cas, les deux niveaux seront peuplés et nous pourrions sonder les transitions $^2F_{5/2} \rightarrow 5d$ et $^2F_{7/2} \rightarrow 5d$. Ce scénario correspond à la Figure 3-10(a). L'écart d'énergie entre la bande à 283 nm et celle à 312 nm est d'environ 3300 cm^{-1} , soit 0,41 eV. L'écart généralement constaté entre la transition $^2F_{7/2} \rightarrow 5d$ et la transition $^2F_{5/2} \rightarrow 5d$ est d'environ 2000 cm^{-1} [10]. La probabilité de population du second niveau par rapport au premier est donnée par la loi de Boltzmann et, pour un écart de 0,41 eV, il est de l'ordre de 10^{-7} . Ainsi, à température ambiante, cet écart en énergie est trop important pour que les deux niveaux soient occupés de manière équivalente. La présence de deux bandes dans le spectre d'excitation ne peut donc pas correspondre à une transition des deux sous-niveaux du niveau fondamental 4f vers les états 5d.

La présence de ces deux bandes peut également correspondre à une levée de dégénérescence de la bande 5d du cérium, représentée sur la Figure 3-10(b). Ce cas a déjà été

observé dans le cas de différentes matrices cristallines dopées au cérium [10]. La bande 5d étant très sensible au champ cristallin, ce dernier peut provoquer une levée de dégénérescence, ce qui va rendre possible l'excitation vers deux bandes d'énergies distinctes. Ces deux bandes étant proches, il existe des effets de relaxation intrabande de proche en proche, et il n'y a qu'une bande d'émission de photoluminescence. Cependant, ce système ne permet pas de rendre compte de l'évolution de l'intensité relative des deux bandes observées en excitation de photoluminescence. En effet, lorsque la concentration en cérium augmente, l'intensité de la bande à 283 nm augmente par rapport à l'intensité de l'autre bande. S'il n'y avait qu'un seul centre excitateur, le poids relatif de ces deux bandes resterait constant. Ce second scénario peut donc être également écarté.

Les deux bandes peuvent aussi correspondre à deux environnements chimiques différents du cérium, à savoir les ions de Ce^{3+} isolés dans la matrice et les ions dans un environnement favorisant leur luminescence à haute température. A chaque environnement correspond un champ cristallin différent et donc une énergie de transition différente, comme représenté sur la Figure 3-10(c). Les deux contributions étant indépendantes, les intensités de chaque bande dans le spectre d'excitation seront indépendantes. Cependant, l'émission de PL de chacun de ces deux sites se fera à deux longueurs d'onde différentes, ce qui causera la présence de deux bandes dans le spectre de photoluminescence du cérium, ce qui n'est pas le cas.

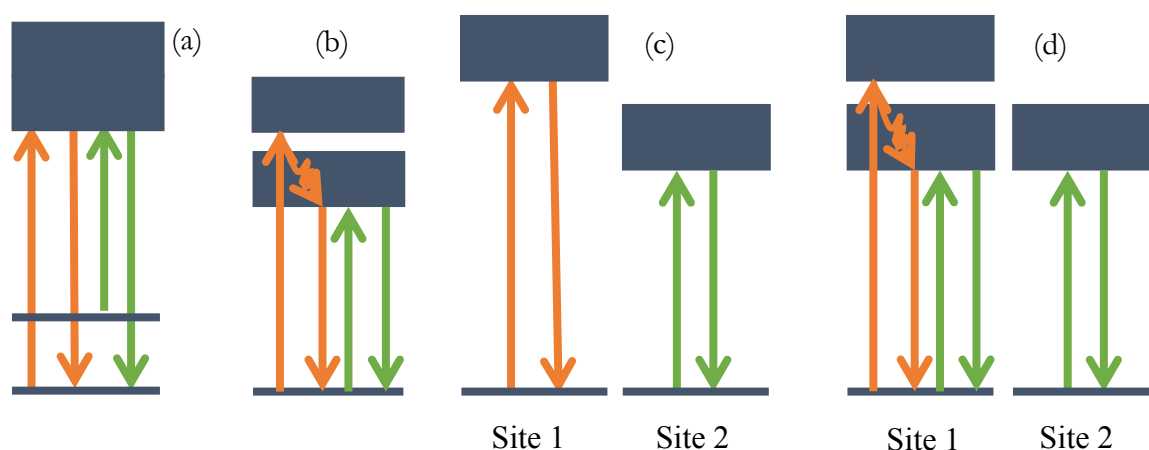


Figure 3-10 Schéma des mécanismes d'excitation possible du cérium. (a) Niveau fondamental multiple. (b) levée de dégénérescence du niveau 5d (c) présence de plusieurs sites (d) présence de plusieurs sites dont un présentant une levée de dégénérescence du niveau 5d.

Les données de photoluminescence continue et d'excitation de photoluminescence ne peuvent être expliquées qu'en supposant l'existence de deux sites différents pour le cérium. Le premier correspond au cérium à l'état d'ion Ce^{3+} isolé et le second correspond au cérium dans un environnement cristallin, causant une levée de dégénérescence sur la bande 5d, comme représenté sur la Figure 3-10(d). La transition la moins énergétique du site cristallin se situant à la même énergie que celle du site amorphe : il n'y a donc qu'une bande en photoluminescence continue, et les deux bandes visibles en photoluminescence d'excitation n'ont pas d'évolution corrélées en intensité.

Afin de déterminer la nature de l'environnement chimique des ions Ce^{3+} , nous avons effectué des mesures d'absorption infrarouge. La Figure 3-11 montre les spectres d'absorption infrarouge pour les échantillons recuits à 1100°C et dopés avec différentes concentrations de

cérium. Les spectres sont dominés par un pic principal à 1080 cm^{-1} caractéristique de l'absorption de SiO_2 . Lorsque la concentration en cérium augmente, nous observons l'émergence de nouvelles structures entre 850 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Ces dernières, peuvent être attribuées à la formation d'un silicate de cérium. Un bon candidat est $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dans lequel le Ce est présent sous forme de Ce^{3+} [11,12]. La luminescence du cérium à 1100°C peut donc être attribuée à la formation d'une phase silicatée luminescente telle que $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Ce_2SiO_5 , ou $\text{Ce}_{4,667}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$.

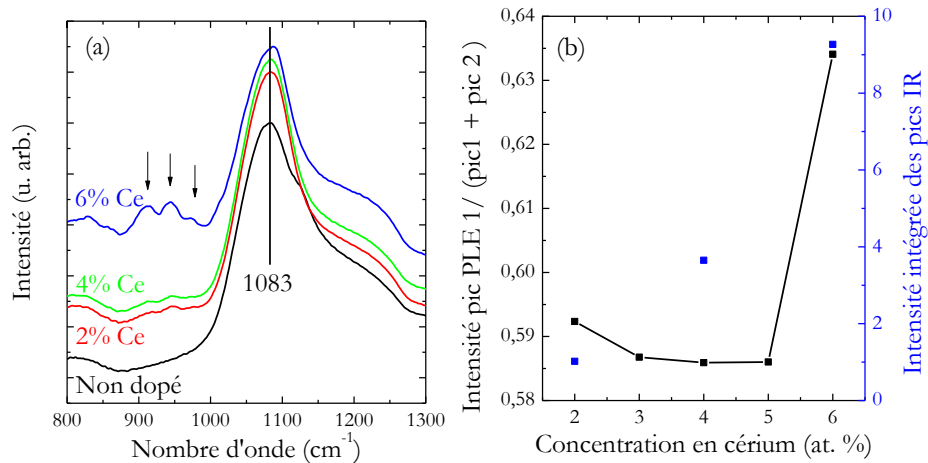


Figure 3-11 Spectres infrarouge de films minces de SiO dopés cérium recuits à 1100°C , pour différentes concentrations en cérium. Les flèches indiquent la position des nouvelles contributions. (b) Comparaison de l'intensité des pics attribués à la phase silicatée en excitation de photoluminescence et en spectroscopie d'absorption infrarouge.

Afin de caractériser plus finement la formation d'un silicate de cérium, nous avons étudié un film de SiO dopé avec 6% de cérium en diffraction des rayons X en incidence rasante. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la Figure 3-12. Seuls les pics aux environs de 30 degrés correspondent au signal provenant du film, les autres proviennent du substrat. Une recherche parmi tous les silicates de cérium possibles montre que nous pouvons attribuer les pics observés à une cristallisation rhomboédrique du composé $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, à savoir $\text{Ce}_6\text{Si}_4(\text{SiO}_4)_2\text{O}_{13}$.

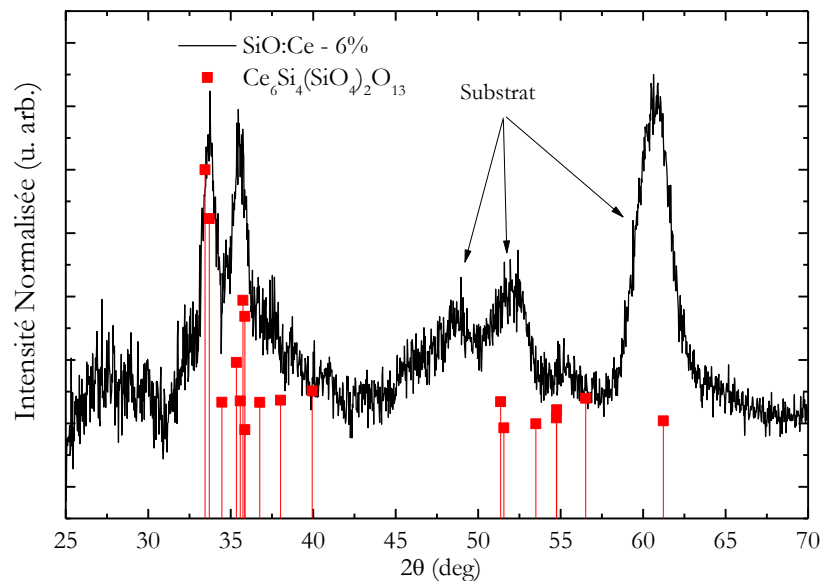


Figure 3-12 Diffractogramme d'un film mince de SiO dopé avec 6% de cérium et recuit à 1100°C.

Pour résumer :

Le cérium n'est optiquement actif dans SiO qu'à partir de 1100°C. La luminescence du cérium est intense, et croît avec la concentration dans le domaine de concentration exploré, sans phénomène de « quenching ».

La spectroscopie d'excitation de photoluminescence montre que le cérium est présent sous forme d'ions Ce^{3+} isolés dans la matrice et sous forme de silicate à haute température de recuit.

La formation d'un silicate de cérium est mise en évidence par spectroscopie d'absorption infrarouge. La diffraction des rayons X en incidence rasante montre qu'il s'agit de $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

3.4 Modification de films minces de SiO dopé Ce sous faisceau laser

Dans cette partie, nous allons montrer qu'il est possible de modifier localement les propriétés de films minces de SiO dopés Ce lors d'une exposition à un faisceau laser focalisé. La source est la raie verte à 532 nm d'un laser argon focalisé par l'objectif 100x du spectromètre Raman. Dans toute cette partie, tous les échantillons considérés sont des couches minces n'ayant subi aucun traitement thermique post-dépôt, et déposées sur substrat de silice. Le choix du substrat de silice est justifié par deux points. En premier lieu, le spectre Raman d'un substrat de silice nu ne présente pas de pic intense autour de 520 cm^{-1} , contrairement au substrat de silicium, et ne risque donc pas de masquer des phénomènes ayant lieu dans la couche mince comme la cristallisation de l'excès de silicium. De plus, le substrat de SiO_2 n'absorbe pas le rayonnement laser à 532 nm contrairement à la matrice de SiO de la couche mince. Ainsi, toute l'énergie du faisceau laser est absorbée au sein de la couche mince de SiO. Les effets d'une élévation de température locale sur la structure et les spectres Raman seront étudiés dans cette partie.

3.4.1 Démixtion sous faisceau laser : influence du cérium

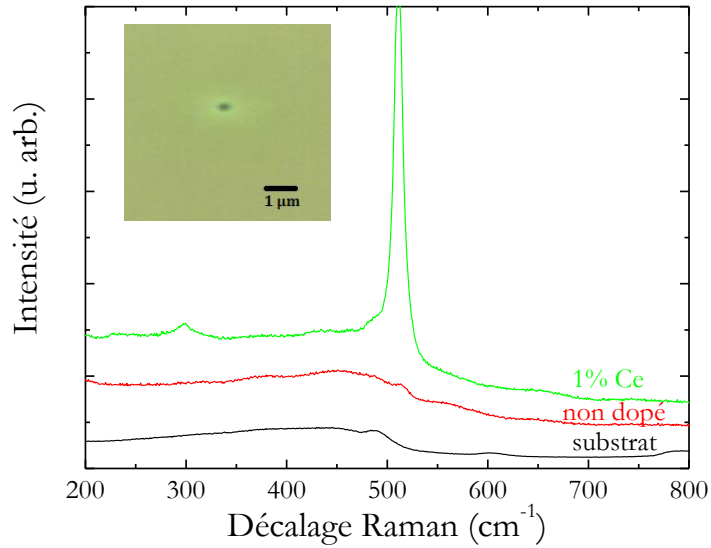


Figure 3-13 Spectre de diffusion Raman d'un film de SiO non dopé (en rouge), et dopé avec 1% de cérium (en vert). Le spectre d'un substrat de silice nu est également représenté (en noir). L'insert montre une vue du film mince de SiO dopé avec 1% de Ce à l'aide d'une caméra intégrée au dispositif Raman après exposition au faisceau laser.

La Figure 3-13 représente les spectres Raman des échantillons de SiO non dopés et dopés avec 1% de Ce. Les spectres sont mesurés dans des conditions identiques. Pour l'échantillon non dopé, le spectre mesuré est identique à celui mesuré sur un substrat de silice nu et correspond à la réponse vibrationnelle de la silice. Par contre, pour la couche mince dopée au cérium, un pic très intense situé à 510 cm⁻¹ ainsi qu'une seconde contribution autour de 300 cm⁻¹ est décelable, et ce, instantanément une fois l'échantillon exposé au faisceau laser. Grâce à la caméra intégrée au dispositif Raman, il est possible d'observer la surface avant et après exposition au faisceau laser. Pour l'échantillon non dopé, l'aspect de l'échantillon ne change pas après irradiation et reste uniforme. Par contre, pour l'échantillon dopé au cérium, après exposition au faisceau laser, la surface de l'échantillon présente une marque à l'endroit de l'impact laser, d'un diamètre d'environ 0,5 μm, visible sur la photographie en insert de la Figure 3-13. Il semble qu'une réaction ait lieu dans la couche mince sous l'effet de l'exposition au faisceau laser. Les pics à 510 cm⁻¹ et à 300 cm⁻¹ sont légèrement décalés par rapport aux positions des pics relatifs aux modes TO et LA du silicium massif. Ceci soulève plusieurs questions : Ces contributions correspondent-elles à du silicium ou à un autre composé à base de silicium ? S'il s'agit de silicium, pourquoi ces contributions sont-elles décalées ? De plus, à quoi correspond l'impact après exposition sous faisceau laser ?

Vu que le laser est focalisé via un objectif x100, il faut s'attendre à une élévation de la température locale. Celle-ci pourrait être suffisante pour engendrer un phénomène de démixtion locale et donc un excès de silicium visible par spectroscopie Raman. Nous allons déterminer l'élévation de température maximale ΔT_1 provoquée par l'exposition laser. Dans le cas d'un spot immobile, celle-ci est donnée par la relation déterminée par Lax et al [13,14].

$$\Delta T_1 = \frac{P(1 - R)}{2\sqrt{\pi}\omega_0\kappa_0} \quad (3-4)$$

où ω_0 est le diamètre du faisceau laser, κ_0 la conductivité thermique du matériau, P la puissance laser et R la réflectance de la surface. La puissance maximale reçue par l'échantillon est, d'après des mesures au Wattmètre, de 9,5 mW sur un faisceau de 0,5 μm , correspondant à la taille de l'impact remarquée sur l'échantillon. La réflectance de la silice est de 0,03505 à 532 nm et sa conductivité thermique est de 1,4 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [15]. En utilisant la formule précédente, on obtient une estimation de la température maximale d'environ 3900K, ce qui est totalement surestimé. La diffusion de la chaleur dans la couche a été négligée dans le calcul précédent, ce qui contribue à surestimer la température atteinte sous le faisceau laser. De plus, la taille du faisceau peut avoir été sous-estimée, l'impact ne représentant que la zone où l'intensité reçue par l'échantillon est maximale. Pour un impact deux fois plus large, l'élévation de température est de 1840 K, et pour un impact trois fois plus large elle n'est plus que de 1230 K. Nous ne pouvons donc pas négliger la présence de phénomènes thermiques, conduisant à l'apparition d'un excès de silicium et au décalage du signal Raman associé que nous allons étudier dans la suite. La température estimée apparaît largement suffisante pour conduire à une démixtion locale entre Si et SiO₂. Notons que cette démixtion n'a lieu que dans le cas d'échantillons dopés au cérium. Le dopage a donc un rôle essentiel sur l'apparition de nouveaux phénomènes à haute température. Les pics Raman pourraient donc être dus à la cristallisation du Si en excès. Les positions des pics sont quelques peu différentes de celles constatées dans le cas du Si massif, ce qui pourrait provenir d'effets thermiques.

3.4.2 Mise en évidence d'un effet thermique

Dans cette partie, nous allons montrer que la variation de la température locale conduit à un décalage spectral du pic Raman. Commençons par nous intéresser au décalage du pic Raman avec la variation de la température locale au point de mesure. Pour cela, l'échantillon de SiO dopé avec 1% de Ce est d'abord exposé au faisceau laser avec une puissance de 10 mW, afin d'engendrer la démixtion locale et l'émergence d'un pic aux environs de 520 cm^{-1} . La zone exposée est ensuite mesurée à des puissances laser décroissantes, par pas de 1%. Nous pouvons alors supposer que la structure du film est stable sous faisceau et que seule la température locale est modifiée. L'ensemble des spectres est représenté sur la Figure 3-14. La diminution de la puissance du laser joue sur deux paramètres. D'un côté, le pic TO du silicium cristallin initialement à 500 cm^{-1} se décale vers des valeurs de plus en plus grandes. D'un autre côté, la largeur à mi-hauteur du pic diminue avec la diminution de l'intensité du faisceau laser incident.

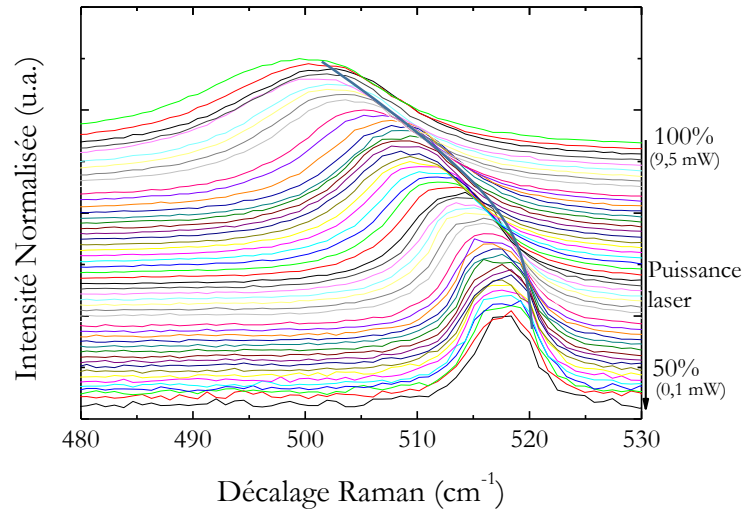


Figure 3-14 Spectres Raman de SiO: Ce 1% obtenu pour différentes puissances laser variant entre 100% et 50% par pas de 1%.

Une évolution similaire a déjà été observée dans la littérature, un tel décalage peut en effet être expliqué par des effets thermiques [16–18]. Nous allons maintenant essayer d'établir une relation entre la puissance d'excitation et la température locale afin de pouvoir estimer la température atteinte lors de l'exposition sous faisceau laser, grâce aux travaux cités précédemment. Nous allons modéliser l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic Raman en fonction de la température locale en nous basant sur un modèle développé par Balkanski et al. [17] pour le silicium massif. Comme nous l'avons vu dans la section expliquant le principe de la spectroscopie Raman, le confinement des porteurs dans les nanocristaux de silicium entraîne une augmentation de la largeur à mi-hauteur et un décalage de la position spectrale du mode transverse optique. Afin d'en tenir compte, des termes supplémentaires $d\omega$ et $d\Gamma$ sont ajoutés.

$$\Gamma(T) = A \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right) + d\Gamma \quad (3-5)$$

où A et B sont des constantes, $x = \frac{\hbar\omega}{2k_B T}$ et $y = \frac{\hbar\omega}{3k_B T}$ et $\omega = \omega_0 + d\omega$. ω_0 correspond à la fréquence Raman du mode TO à $T = 0K$, soit 528 cm^{-1} et $d\omega$ est le décalage de la position de ce pic dû aux effets de confinement ($d\omega$ sera donc négatif). Le confinement entraîne une augmentation de la largeur à mi-hauteur qui est représentée par le terme $d\Gamma$.

De même, la position du pic en fonction de la température locale sera de la forme [19]

$$\Omega(T) = \omega + \Delta_1(T) + \Delta_2(T) \quad (3-6)$$

Le premier terme Δ_1 décrit l'effet d'expansion thermique

$$\Delta_1(T) = \omega \left[\exp \left(-3\gamma \int_0^T \alpha(T') dT' \right) - 1 \right] \quad (3-7)$$

où $\alpha(T)$ est la dépendance en température du coefficient d'expansion thermique donné par [20] $\alpha(T) = (3,725(1 - \exp(-5,88 \times 10^{-3}(T - 124))) + 5,548 \times 10^{-4}T) \times 10^{-13}(K^{-1})$ et γ est le coefficient de Grüneisen, valant 0,98 dans le cas du silicium [21]. Le second terme est une correction tenant compte des effets anharmoniques, s'écrivant sous la forme :

$$\Delta_2(T) = C \left(1 + \frac{2}{e^x - 1}\right) + D \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2}\right) \quad (3-8)$$

Où C et D sont des constantes. La Figure 3-15 représente l'évolution de la largeur à mi-hauteur $\Gamma(T)$ et la position du pic TO, $\Omega(T)$ en fonction de la puissance du laser en mW. On peut supposer qu'une relation linéaire existe entre la puissance laser et la température locale, de la forme $T = E \times P$, où T est la température exprimée en Kelvin et P est la puissance en mW. En utilisant les équations précédentes, il est possible d'estimer la température locale de l'échantillon. Le point correspondant à 0mW de puissance correspond à la température ambiante soit 300 K, puisque dans ce cas aucune énergie supplémentaire n'est apportée par le laser. En ajustant les paramètres de la modélisation et le facteur de proportionnalité entre la température et la puissance reçue au niveau de l'échantillon, il est possible de modéliser l'évolution de la position et de la largeur du pic en fonction de la température et de la puissance au niveau de l'échantillon.

La modélisation de la courbe est possible en utilisant les formules précédentes avec $A = 1,213 \text{ cm}^{-1}$, $B = 0,1070 \text{ cm}^{-1}$, $C = -3,450 \text{ cm}^{-1}$, et $D = -0,015 \text{ cm}^{-1}$. Les effets de confinement entraînent un décalage de la position de la bande TO de $3,63 \text{ cm}^{-1}$ et un élargissement de la largeur à mi-hauteur de $4,16 \text{ cm}^{-1}$. Dans ce cas, la relation entre la puissance P en mW et la température T en K est $T = 84,7 \times P$.

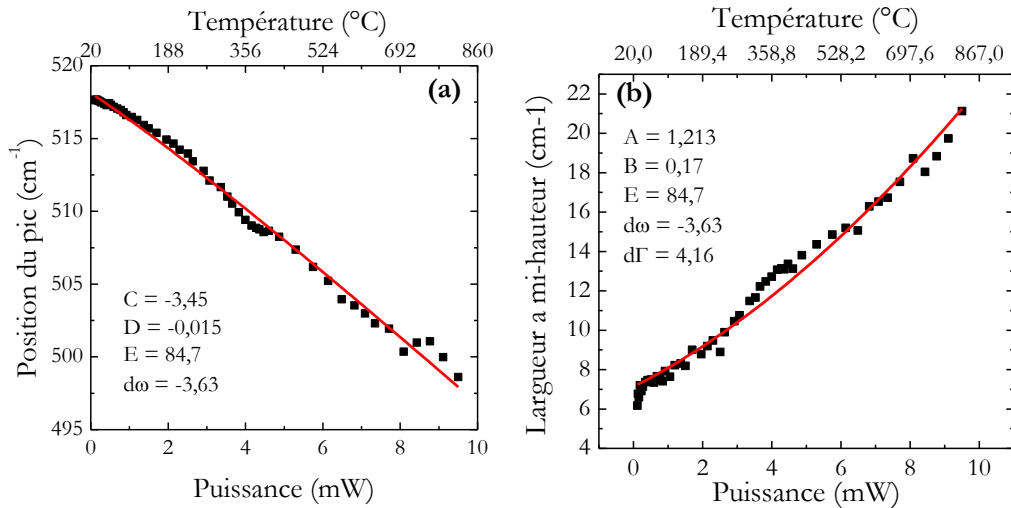


Figure 3-15 Variation de la position du pic (a) et de la largeur à mi-hauteur (b) en fonction de la puissance laser en mW. Le trait rouge plein est un ajustement de nos résultats expérimentaux en utilisant les relations précédentes.

En utilisant les relations précédentes, la température maximale qui peut être atteinte sous faisceau laser est estimée à 850°C. A cette température, la démixtion peut être initiée, montrant que les pics observés peuvent bien correspondre à la cristallisation du silicium.

On peut donc conclure que l'exposition laser conduit à une augmentation de la température locale suffisante pour pouvoir provoquer localement une démixtion. Sous exposition laser, il se passe donc un phénomène de démixtion locale favorisé par le cérium, causé par la forte augmentation de température due au laser.

L'influence d'une irradiation laser sur la démixtion locale d'oxydes de silicium riches en silicium non dopés a déjà été observée auparavant par d'autres équipes [22–25]. Cependant, l'utilisation d'un laser pulsé, donc d'une énergie plus importante est requise [22], ou l'influence du faisceau laser a été étudiée sur des films préalablement recuits [23,24]. Dans le cas des échantillons élaborés au sein de notre équipe, aucun effet de recuit immédiat sous faisceau laser n'a été observé dans le cas d'échantillons non dopés. L'activation de ce phénomène de recuit laser suite à l'ajout de dopant dans la matrice est la seule à notre connaissance.

Il est possible d'évaluer la température du film de manière plus directe, en mesurant le rapport entre les raies Stokes et anti-Stokes. Ces raies correspondent respectivement à l'émission et à l'absorption d'un phonon optique, et suivent la statistique de Bose-Einstein. Le rapport de leurs intensités peut s'écrire sous la forme [4]

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{N_0}{N_0 + 1} \quad (3-9)$$

où N_0 est l'occupation à l'équilibre des phonon optiques $q=0$ de fréquence ω . Comme

$$N_0 = \exp(\hbar\omega/kT)^{-1} \quad (3-10)$$

l'équation précédente peut se simplifier sous la forme

$$\frac{I_A}{I_S} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \quad (3-11)$$

Cependant, afin d'avoir accès à la fois à la raie Stokes et à la raie anti-Stokes, il faut que le dispositif Raman soit équipé d'un filtre dit *notch* laissant passer les longueurs d'onde inférieures et supérieures à la longueur d'onde d'excitation, alors que notre système est équipé d'un filtre dit *edge*, ne laissant passer que la raie Stokes, située à plus basse énergie que la raie laser.

3.4.3 Etude du recuit sous faisceau laser

Concentrons-nous désormais sur les effets de recuit sous faisceau laser. Afin d'étudier finement ce phénomène, nous allons étudier l'évolution des spectres Raman d'un film non recuit sous excitation laser. La puissance du laser est progressivement augmentée jusqu'à sa puissance maximale de 10 mW. Une zone non recuite est exposée au faisceau laser à 80% de puissance, et le spectre Raman de la zone irradiée est mesuré dans la foulée. La puissance du laser est ensuite augmentée à 81%, et on reprend une mesure, et ce jusqu'à atteindre la puissance maximale du

laser. Les spectres obtenus lors de cette expérience sur un échantillon dopé à 1% en cérium sont représentés sur la Figure 3-16. Lorsque la puissance laser augmente, c'est-à-dire lorsque la température locale augmente, nous pouvons voir une modification progressive des spectres, en particulier l'apparition d'un pic au voisinage de 520 cm^{-1} caractéristique du mode TO du silicium.

De plus, chacun des spectres étant mesuré à une puissance de faisceau différente, la température locale à laquelle est soumise l'échantillon est différente, causant un décalage différent pour chaque spectre. Afin de séparer les effets de recuit des effets de décalage thermique, la mesure des spectres a été adaptée. Après avoir exposé la surface à une puissance donnée, celle-ci est réduite à 50% et la mesure est effectuée dans la foulée.

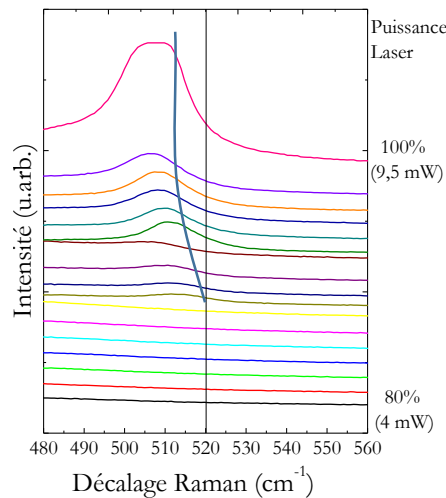


Figure 3-16 Spectres de films minces de SiO : 1%Ce avec variation de la puissance laser

Les spectres mesurés à l'aide de cette méthode sont représentés sur la Figure 3-17. L'expérience a été menée pour des échantillons dopés avec 1% et 4% de cérium. Pour l'échantillon dopé avec 1% de cérium, le pic du silicium commence à être visible pour une puissance de 91%, et il est clairement défini pour une puissance laser de 96%. Pour l'échantillon dopé avec 4% de Ce, le pic apparaît dès 87% et devient significatif pour une puissance laser de 93%. L'influence du cérium est donc confirmée, tout comme l'abaissement de la température nécessaire pour la séparation de phase avec l'augmentation de la concentration en cérium.

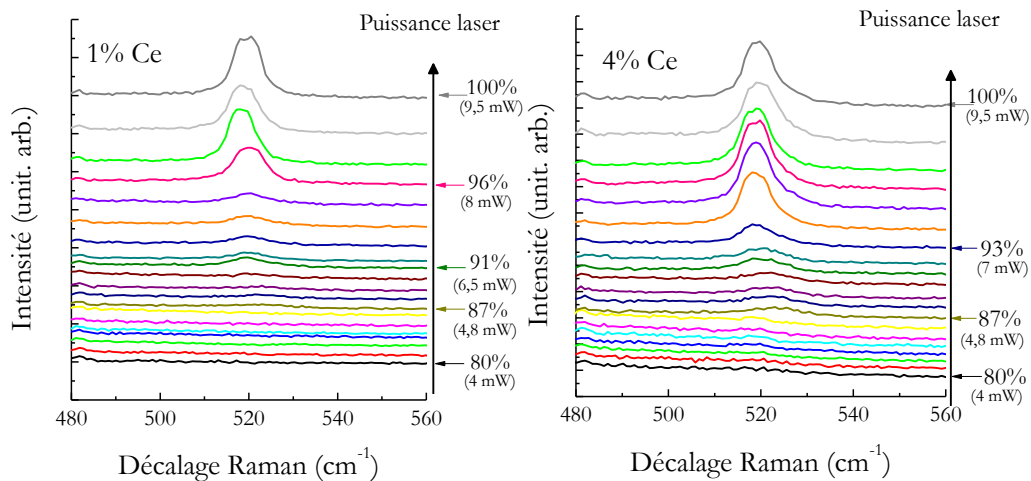


Figure 3-17 Spectre de diffusion Raman de films de SiO dopés avec 1% (a) et 4% (b) de cérium. Evolution avec la variation de la puissance laser sans effet thermique.

La Figure 3-18 représente l'évolution de l'intensité normalisée du pic TO du silicium en fonction de la puissance laser appliquée à l'échantillon. Plus la puissance laser augmente, plus le signal du silicium est intense, mettant une fois de plus en évidence la nécessité d'une augmentation de la température locale pour provoquer une démixtion sous faisceau. De plus on remarque que lorsque la concentration en cérium augmente, le maximum d'intensité du pic est atteint de plus en plus tôt, ce qui correspond à une démixtion se produisant à des températures de plus en plus basses dans la matrice, confirmant l'influence du cérium sur la démixtion de la matrice.

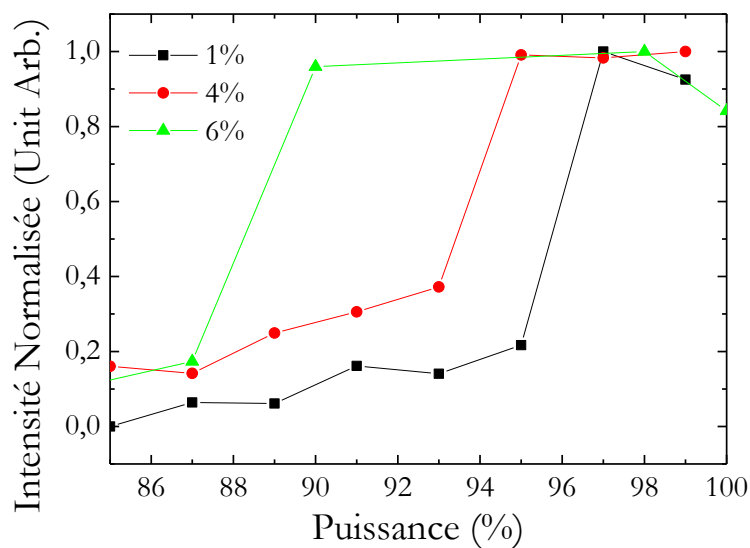


Figure 3-18 Evolution de l'intensité intégrée du pic TO du silicium massif en fonction de la puissance laser

Pour résumer :

L'irradiation par un faisceau laser focalisé d'un film mince de SiO dopé au cérium et non recuit conduit à la cristallisation instantanée de silicium. Cet effet est dû à l'élévation locale de température sous le faisceau.

L'élévation de température provoque un décalage de la position du pic associé au mode transverse optique du silicium. Ceci permet de remonter à la température, estimée au maximum à environ 850°C.

Enfin, la puissance requise pour initier la séparation de phase, et donc la température de démixtion, diminue avec l'augmentation de la concentration en cérium, ce qui confirme le rôle du cérium sur la démixtion de la matrice de SiO.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux films minces d'oxyde de silicium de composition SiO dopés cérium. Le cérium a une forte influence sur la matrice de SiO qui est instable. En présence de cérium, la démixtion est facilitée. Ainsi, la température nécessaire pour que celle-ci se produise est abaissée en présence de cérium.

De plus, les propriétés de luminescence de ces oxydes ont été étudiées par spectroscopie de photoluminescence et de photoluminescence d'excitation. La luminescence liée au cérium est négligeable pour tous les recuits inférieurs à 900°C. A 1100°C, une luminescence particulièrement intense est observée. L'intensité de cette luminescence augmente avec la concentration en cérium, sans effet de quenching dans le domaine de concentration étudié. La forme des spectres de PL et d'excitation de photoluminescence sont rigoureusement identiques pour toutes les concentrations, montrant que le cérium est dans un environnement chimique identique dans tous les échantillons. Les mesures de spectroscopie infrarouge et de diffraction des rayons X en incidence rasante permettent de déterminer qu'à cette température une phase silicatée est présente, identifiable comme $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ cristallisé sous forme orthorhombique.

Nous avons observé une démixtion locale lors de l'exposition laser d'un film mince de SiO dopé Ce à un faisceau laser focalisé. Un tel effet n'a, à notre connaissance, encore jamais été observé. Pour un faisceau laser suffisamment intense, la démixtion est immédiate. En faisant varier l'intensité du faisceau laser, il est possible de suivre la démixtion localement en temps réel.

Enfin, nous avons pu également nous intéresser aux effets de température sur les spectres Raman, engendrant un décalage de la position du pic et un élargissement de ce dernier. La démixtion locale sous faisceau laser peut donner lieu à de nombreuses applications comme nous le verrons plus tard

3.6 Bibliographie du chapitre

- [1] H. Rinnert, Caractérisation Structurale et Optique Du Silicium Amorphe Hydrogéné et Des Oxydes de Silicium Photoluminescents Elaborés Par Évaporation, Université Henri Poincaré, 1999.
- [2] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, Journal of Vacuum Science & Technology A 4, 689 (1986).
- [3] S.-Y. Lin, Journal of Applied Physics 82, 5976 (1997).
- [4] H. Z. Song, X. M. Bao, N. S. Li, and X. L. Wu, Applied Physics Letters 72, 356 (1998).
- [5] M. Marinov and N. Zotov, Phys. Rev. B 55, 2938 (1997).
- [6] A. L. Allred, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 17, 215 (1961).
- [7] D. R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition, 81st edition (CRC Press, Norwich, N.Y., 2000).
- [8] W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. 54, 3841 (1932).
- [9] A. Dietzel, Z. Elektrochem 48, (1942).
- [10] G. Blasse and A. Bril, The Journal of Chemical Physics 47, 5139 (1967).
- [11] L. Kępiński, D. Hreniak, and W. Stręk, Journal of Alloys and Compounds 341, 203 (2002).
- [12] J. Li, O. Zalloum, T. Roschuk, C. Heng, J. Wojcik, and P. Mascher, Applied Physics Letters 94, 011112 (2009).
- [13] M. Lax, Journal of Applied Physics 48, 3919 (1977).
- [14] M. Lax, Applied Physics Letters 33, 786 (1978).
- [15] A. Jacquot, B. Lenoir, A. Dauscher, M. Stölzer, and J. Meusel, Journal of Applied Physics 91, 4733 (2002).
- [16] G. Faraci, S. Gibilisco, and A. R. Pennisi, Physics Letters A 373, 3779 (2009).
- [17] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, Phys. Rev. B 28, 1928 (1983).
- [18] J. Menéndez and M. Cardona, Phys. Rev. B 29, 2051 (1984).
- [19] H. Tang and I. P. Herman, Phys. Rev. B 43, 2299 (1991).
- [20] Y. Okada and Y. Tokumaru, Journal of Applied Physics 56, 314 (1984).
- [21] B. A. Weinstein and G. J. Piermarini, Phys. Rev. B 12, 1172 (1975).
- [22] A. Janotta, Y. Dikce, M. Schmidt, C. Eisele, M. Stutzmann, M. Luysberg, and L. Houben, Journal of Applied Physics 95, 4060 (2004).
- [23] L. Khriachtchev, T. Nikitin, M. Räsänen, A. Domanskaya, S. Boninelli, F. Iacona, A. Engdahl, J. Juhanaja, and S. Novikov, Journal of Applied Physics 108, 124301 (2010).
- [24] T. Nikitin, R. Velagapudi, J. Sainio, J. Lahtinen, M. Räsänen, S. Novikov, and L. Khriachtchev, Journal of Applied Physics 112, 094316 (2012).
- [25] S. Gundogdu, E. S. Ozen, R. Hübner, K. H. Heinig, and A. Aydinli, Opt. Express 21, 24368 (2013).

Chapitre 4

Propriétés optiques et structurales de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ dopés cérium contenant des nanocristaux de silicium

Dans ce chapitre, nous allons étudier les oxydes de silicium contenant des nanocristaux de silicium et dopés au cérium. Afin d'obtenir des nanocristaux de silicium, nous avons considéré une matrice de $\text{SiO}_{1,5}$, obtenue par co-évaporation de SiO et de SiO_2 , et contenant donc un excès de silicium par rapport à SiO_2 . A haute température, une démixtion a lieu selon la réaction globale :



Ainsi, l'excès de silicium dégagé par cette réaction n'est que de 10% de Si, contre 25% lorsque la matrice considérée est SiO .

Le dopage « optique » de films minces d'oxydes de silicium avec des ions de terres rares a déjà été étudié par le passé. Les dopants utilisés étaient de l'erbium (Er^{3+}) et du néodyme (Nd^{3+}). Dans les deux cas, la terre rare possède un niveau d'énergie résonnant avec l'énergie de l'exciton dans les nanocristaux de silicium, et un transfert d'énergie a pu être mis en évidence, des nanocristaux de silicium vers la terre rare. La section efficace d'excitation du silicium étant plus élevée que celle des terres rares, ceci conduit à une forte augmentation de l'intensité de luminescence de la terre rare, comme vu dans le chapitre 1.

Nous allons nous intéresser au cas de films minces contenant à la fois des ions cérium et des nanocristaux de silicium. Différentes questions se posent ici. Le cérium influe-t-il sur la formation de nanocristaux de silicium ? Le cérium et les nanocristaux de silicium influent-ils sur leurs propriétés de luminescence respectives ? Nous allons procéder à une caractérisation structurale de ces échantillons afin de comprendre l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction, notamment, de la température de recuit. Nous procéderons également à l'étude des interactions entre cérium et nanocristaux de silicium.

4.1 Propriétés de luminescence de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ dopés Ce contenant des nanocristaux de silicium

Dans un premier temps nous allons considérer la luminescence d'oxydes de silicium non dopés et dopés avec du cérium, contenant des nanocristaux. La Figure 4-1 représente les spectres de photoluminescence typiques d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé avec 2% de cérium et d'un film mince non dopé. Les films sont recuits à 1100°C . Pour le film non dopé, le spectre est caractérisé par une seule contribution large et centrée vers 800 nm. Elle est caractéristique de la recombinaison radiative des porteurs de charges confinés dans les nanocristaux de silicium, pour lesquels le confinement provoque une diminution de la longueur d'onde d'émission par rapport au cas du silicium massif [1]. Pour l'échantillon contenant du cérium, on remarque une deuxième contribution dans le domaine violet-ultraviolet, centrée sur 450 nm et que nous attribuons aux transitions entre niveaux $5d$ et $4f$ du cérium. Comme dans le cas du cérium inséré dans une matrice de SiO vu dans le chapitre précédent, nous obtenons une émission optique de la part du cérium dans le cas d'un recuit à 1100°C . Cette fois-ci, l'excès de silicium inséré dans la matrice étant moins important, un effet de confinement permet l'émission lumineuse des nanocristaux de silicium.

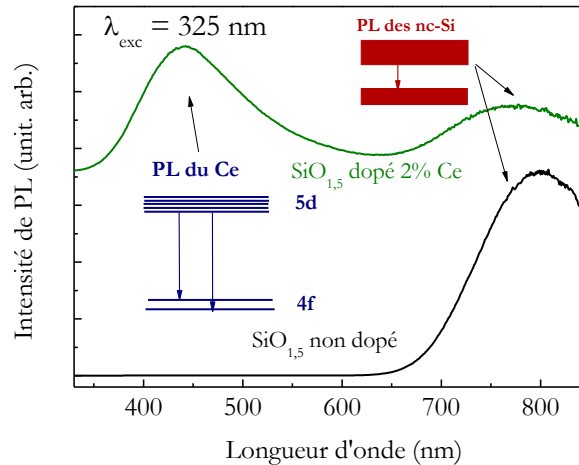


Figure 4-1 Spectre typique de photoluminescence continue de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ non dopé et dopé avec 2% de cérium recuits à 1100°C .

Nous allons maintenant considérer l'évolution de la luminescence du Ce^{3+} en fonction de la température de recuit. La Figure 4-2 (a) représente les spectres de photoluminescence continue des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 2% de cérium. Tous les échantillons présentent une bande de luminescence à haute énergie (inférieure à 500 nm), attribuée au cérium. Seul l'échantillon recuit à 1100°C présente de la luminescence provenant des nanocristaux de silicium. La luminescence provenant du cérium est très intense pour les échantillons non recuits et recuits à 500°C . Elle diminue pour le recuit à 700°C et est négligeable dans le cas du recuit à 900°C . Enfin, elle augmente à nouveau pour le recuit à 1100°C .

La Figure 4-2(b) représente les évolutions des intensités intégrées de luminescence du cérium pour différentes concentrations en fonction de la température de recuit. Trois phases sont visibles :

L'intensité de luminescence augmente légèrement entre l'échantillon non recuit et l'échantillon recuit à 500°C. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette évolution :

- Une augmentation du rapport $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, Ce^{4+} n'étant pas optiquement actif. C'est l'explication retenue par *Li et al.* [2].
- Une diminution du nombre de défauts, diminuant ainsi le nombre de centres de recombinaisons non radiatives.

Le précurseur utilisé par Li et al. [2] contient des ions cérium sous forme tétravalente, et donc optiquement inactif. Dans notre cas, le cérium est évaporé à partir d'une pépite de cérium métallique, mais nous ne pouvons exclure son oxydation, conduisant à une forte présence d'ions non optiquement actifs. Nous ne pouvons donc exclure aucune de ces hypothèses.

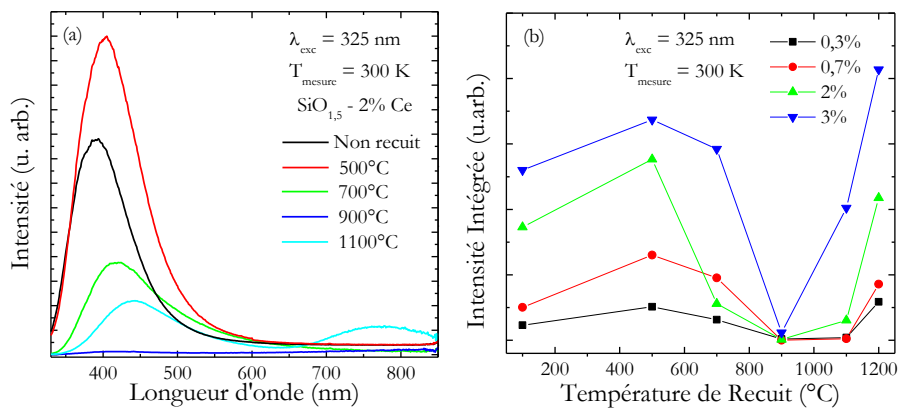


Figure 4-2 (a) Spectres de photoluminescence continue de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ dopés avec 2% de cérium et pour différentes températures de recuit. (b) Evolution de l'intensité intégrée de luminescence du cérium en fonction de la température de recuit pour différentes concentrations en cérium.

Entre 500°C et 900°C, l'intensité de luminescence chute fortement, jusqu'à atteindre un minimum pour un recuit de 900°C. Plusieurs hypothèses peuvent être mises en avant pour expliquer cette évolution :

- La formation de défauts non radiatifs. Même si cette hypothèse ne peut pas être exclue, un recuit thermique a généralement pour effet de supprimer les défauts tels que les liaisons pendantes du silicium ou les oxygènes non pontant.
- Un changement de valence du cérium, avec un passage de Ce^{3+} à Ce^{4+} . La formation d'un nouveau composé tel que CeO_2 ou un silicate pourrait en être responsable. La formation d'un silicate dès un recuit à 900°C est peu probable car elle nécessite des températures plus élevées pour avoir lieu.
- La diffusion du cérium et la formation d'agrégats. Dans ce cas, la désexcitation du cérium ne se passe plus par transition radiative mais par transfert d'énergie non radiatifs entres ions proches, ce qui diminue l'intensité de luminescence émise par le film. Cette

hypothèse est pertinente car la séparation de phase de l'oxyde vers les phases stables Si et SiO_2 peut conduire au regroupement des ions Ce.

A plus haute température, un retour de la luminescence est constaté dès un recuit à 1100°C , et ce dernier continue d'augmenter pour un recuit à 1200°C . Cela suggère un changement d'environnement du cérium avec l'augmentation de la température de recuit. Nous verrons que ce dernier peut être mis en relation avec la formation de silicates de cérium à haute température déjà observée dans d'autres systèmes [2,3].

L'évolution est globalement identique pour toutes les concentrations en cérium. Pour chaque température de recuit, l'intensité de luminescence augmente lorsque la concentration en cérium augmente, il n'y a donc pas d'effet de saturation avec la concentration en cérium.

Dans les parties suivantes, nous allons tenter de mettre en évidence les mécanismes conduisant aux différentes étapes de l'évolution de l'intensité de luminescence avec l'évolution de la température de recuit.

Pour résumer :

La luminescence d'un film mince recuit à 1100°C contenant à la fois du cérium et des nanocristaux de silicium est caractérisée par deux bandes : une contribution vers 400 nm provenant du cérium et une seconde contribution à 800 nm provenant des nanocristaux de silicium.

La luminescence associée au cérium a une évolution systématique en fonction de la température de recuit. Celle-ci augmente pour un recuit à 500°C en raison de la suppression de défauts au sein de la matrice. Elle diminue pour atteindre un minimum dans le cas d'un recuit à 900°C . Ceci peut être expliqué par l'augmentation du ratio $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ou la formation d'agrégats. Pour des températures de recuit plus élevées, on constate un retour de la luminescence, attribué à un changement d'environnement du cérium.

4.2 Propriétés structurales de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ dopés Ce

4.2.1 Origine de la perte de luminescence sur les films recuits à 900°C : rôle des agrégats de cérium

4.2.1.1 Etude spectroscopique

a. Etude de la valence du cérium par spectroscopie de photoémission X (XPS)

Une origine possible de la diminution de l'intensité intégrée du cérium entre 500°C et 900°C pourrait être liée à un changement de valence du cérium. Afin de tester cette hypothèse, nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectron X (XPS). Cette technique permet d'obtenir

des informations quantitatives sur la proportion d'ions Ce^{3+} et Ce^{4+} , ces derniers étant caractérisés par une énergie de liaison différente, bien identifiée dans la littérature.

Le cérium possède deux états de valence possible, Ce^{3+} et Ce^{4+} , mais seul Ce^{3+} possède une transition radiative. En effet, dans le cas de Ce^{4+} il n'y a plus d'électron disponible pour assurer la transition entre les niveaux $4f$ et $5d$. La Figure 4-3 représente les spectres XPS du niveau 3d du cérium pour des films minces de $\text{SiO}_{1.5}$ dopés avec 3% de cérium et recuits à différentes températures. Les formes globales des spectres sont identiques, il y donc peu de changement de la répartition entre Ce^{3+} et Ce^{4+} avec l'augmentation de la température de recuit. Afin de mieux discerner l'évolution de la répartition entre Ce^{3+} et Ce^{4+} , les spectres ont été modélisés en tenant compte des contributions dues à Ce^{3+} et à Ce^{4+} .

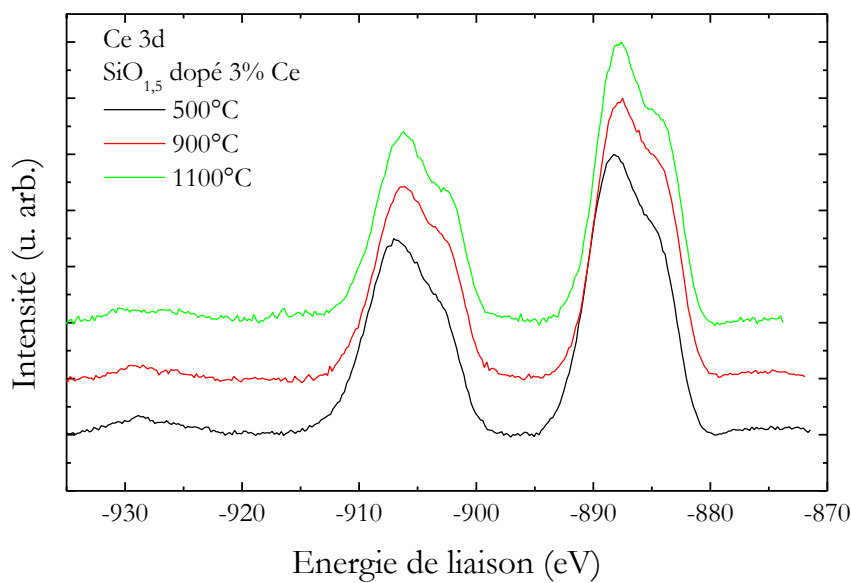


Figure 4-3 Spectres XPS du niveau 3d du cérium, pour $\text{SiO}_{1.5}$ dopé avec 3% de cérium et recuit à différentes températures de recuit

La Figure 4-4 représente les spectres XPS de $\text{SiO}_{1.5}$ dopé avec 3% de Ce pour des recuits à 500°C, 900°C, et 1100°C. Les spectres sont très semblables et la quantité de Ce^{4+} dans ces échantillons semble faible, puisque la contribution isolée caractéristique de Ce^{4+} à une énergie de 920 eV n'est pas décelable. Les courbes bleues et vertes de la Figure 4-4 correspondent respectivement aux contributions de Ce^{3+} et Ce^{4+} [4]. Pour les trois températures de recuit, un bon ajustement est obtenu. Celui-ci confirme la part négligeable de Ce^{4+} présent dans nos échantillons. Ainsi, que le film soit recuit à 500°C, à 900°C, ou à 1100°C le cérium semble majoritairement présent sous forme d'ions de Ce^{3+} . Le cérium sous cette valence étant théoriquement optiquement actif, la baisse de luminescence pour un film recuit à 900°C n'est pas corrélée à une augmentation du nombre de Ce^{4+} . La première hypothèse pouvant expliquer la diminution de la luminescence, à savoir l'augmentation de la quantité d'ions Ce^{4+} dans la matrice, peut donc être exclue sur la base de nos résultats XPS.

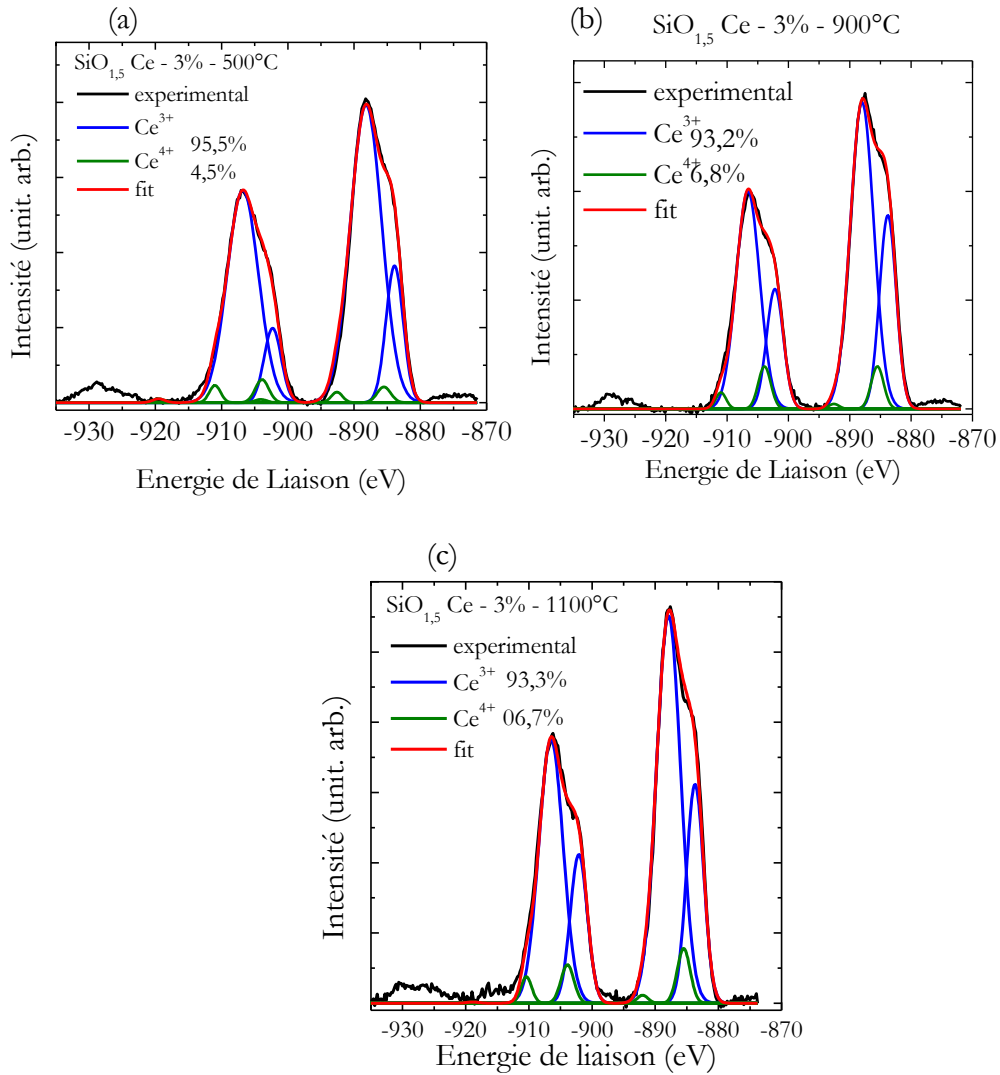


Figure 4-4 Spectres XPS du Cérium 3d pour $\text{SiO}_{1,5}$ dopé avec 3% de Ce. (a) recuit 500°C (b) recuit 900°C (c) recuit à 1100°C. Les courbes rouges sont obtenues par un ajustement des résultats expérimentaux.

b. Spectroscopie d'absorption UV-Vis

Les films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ dopés au cérium et déposés sur substrats de silice ont été analysés par spectroscopie d'absorption UV-Vis, afin de mettre en évidence l'absorption des ions cérium dans ce domaine de longueurs d'onde. Cette technique avait déjà été utilisée dans le cas du dopage au néodyme [5], afin de voir l'absorption par les états $^4\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{H}_{9/2}$, mais sans succès, en raison de la section efficace d'absorption trop faible du néodyme et de la faible quantité de matière sondée. En ce qui concerne le cérium, c'est l'absorption vers les niveaux $5d$ qui est en jeu, or la section efficace d'absorption dans ce cas est d'environ 3 ordres de grandeur plus élevée que dans le cas du néodyme, ce qui augmente la probabilité de l'observer.

La Figure 4-5 représente en noir le spectre d'absorption UV-Visible d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé avec 4% de cérium et recuit à 1100°C. Vers 300 nm, une oscillation ne semblant pas liée aux interférences entre le substrat et le film est visible. Afin de s'en assurer, une modélisation

du spectre selon le modèle décrit dans le chapitre 2 a été réalisée. Nous simulons le spectre d'absorption en tenant compte du phénomène d'interférences et de l'absorption de la couche d'oxyde, sans inclure l'absorption des ions dopants. Par ce moyen, il est possible de retrouver un spectre possédant les caractéristiques du spectre expérimental, le seul écart entre les deux spectres étant une bande située aux alentours de 300 nm. Cette bande n'est donc pas une contribution liée aux interférences et peut donc être attribuée à l'absorption du cérium dans le film mince considéré.

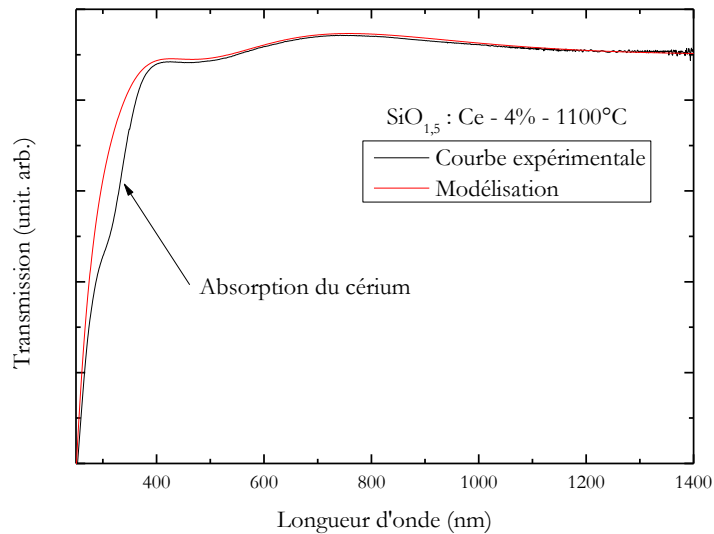


Figure 4-5 Spectre typique d'absorption UV-Visible d'un film mince de $\text{SiO}_{1.5}$ dopé au cérium

Différents films recuits à des températures différentes ont été étudiés. La Table 4-1 représente les valeurs d'indice, d'épaisseur des films minces et d'énergie d'Urbach qui ont été utilisées pour modéliser les spectres d'absorption de films de $\text{SiO}_{1.5}$ dopés au cérium, recuits à 500°C, 900°C, et 1100°C. L'épaisseur de l'échantillon diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Cet effet est attendu car les films déposés sont peu denses et se densifient avec l'augmentation de la température de recuit. L'indice du film augmente avec la température de recuit. Cet effet provient de la densification de la couche et de sa démixtion. En effet, l'indice du silicium est beaucoup plus élevé que celui de la silice, et donc la formation d'agrégats de silicium avec l'augmentation de la température de recuit conduit à une augmentation de l'indice global du film mince. Enfin l'énergie d'Urbach augmente avec l'augmentation de la température de recuit. Cette valeur est plus élevée que les valeurs trouvées pour d'autres oxydes élaborés auparavant au sein de l'équipe [6] mais se trouve dans le domaine de valeurs généralement obtenues pour un oxyde de silicium [7].

Table 4-1 Paramètres de la modélisation des spectres d'absorption UV-Vis pour SiO_{1,5} dopé à 3% de cérium

Température de recuit (°C)	500°C	900°C	1100°C
Epaisseur (nm)	255	255	243
Indice	1,495	1,52	1,535
Energie d'Urbach (meV)	480	580	600

D'après les travaux de *Fasoli et al.* [8], Ce³⁺ et Ce⁴⁺ n'ont pas exactement les mêmes spectres d'absorption. La modélisation des spectres d'absorption de nos échantillons et la détermination de la contribution du cérium vont permettre d'obtenir des informations sur la valence du cérium.

La Figure 4-6 représente les contributions du cérium au spectre d'absorption UV-Visible une fois déconvoluées du spectre global. Pour toutes les températures de recuit, le spectre du cérium est composé d'une contribution centrée à 310 nm. D'après les travaux de *Fasoli et al.* [8], il est possible de distinguer l'absorption des ions Ce³⁺, possédant une bande d'absorption autour de 320 nm, de celle des ions de Ce⁴⁺ à 250 nm. Les échantillons recuits à 500°C, 900°C et à 1100°C présentent une absorption caractéristique du cérium sous forme de Ce³⁺. Ces mesures confirment donc les données obtenues par spectroscopie de photoélectrons X. La présence d'un épaulement à 280 nm pour l'échantillon recuit à 900°C provient probablement de la déconvolution du signal expérimental et de la difficulté à bien rendre compte des interférences. Une contribution nette à 250 nm est exclue.

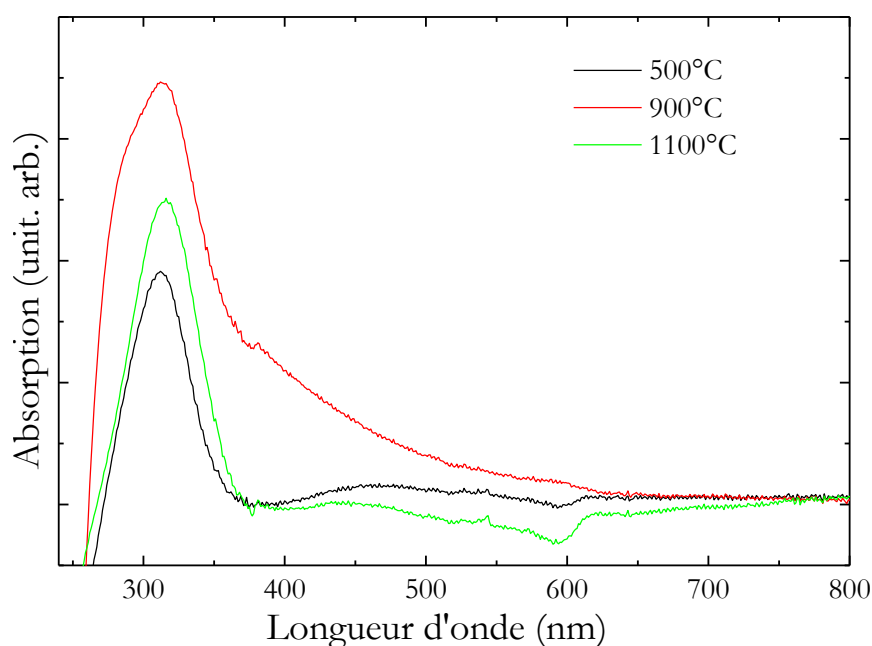


Figure 4-6 Absorption du cérium pour SiO_{1,5} dopé avec 3% de Ce à différentes températures de recuit

4.2.1.2 Etude structurale et morphologique

Les études spectroscopiques ont montré que le cérium est majoritairement sous forme de Ce^{3+} et que la disparition de la photoluminescence à 900°C ne peut pas être attribuée à Ce^{4+} . Considérons maintenant la deuxième hypothèse pouvant expliquer la diminution de l'intensité de luminescence du cérium pour un recuit à 900°C , à savoir la formation d'agrégats riches en cérium. Pour cela, intéressons-nous à la structure microscopique des films minces. Celle-ci a été étudiée par sonde atomique tomographique. Toutes les mesures ont été effectuées au GPM de Rouen (E. Talbot). Cette technique permet d'avoir une analyse chimique et structurale des films minces.

Table 4-2 Analyse chimique locale d'un échantillon de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé avec 3% de cérium non recuit

Element	Si (% at.)	O (% at.)	Ce (% at.)	% excès Si
Ech 1	46,73	51,75	1,52	21,2

La Table 4-2 recense l'analyse chimique d'une pointe élaborée à partir d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé avec 3 % de cérium et non recuit. La teneur en silicium est plus importante qu'attendue, car pour $\text{SiO}_{1,5}$, on s'attend à n'avoir que 10% d'excès de silicium par rapport à SiO_2 . La teneur en cérium est environ 2 fois plus faible que celle estimée par les balances à quartz lors du dépôt, mais elle est sous-estimée à cause d'un effet d'échantillonnage car la SAT ne fournit qu'une concentration locale. En effet, la pointe utilisée pour les mesures en sonde tomographique atomique étant de taille réduite (d'environ 50 nm), la concentration de la zone examinée peut ne pas être représentative de la concentration dans tout l'échantillon.

La cartographie de la répartition du silicium et du cérium dans le film mince est représentée sur la Figure 4-7. Le silicium est réparti uniformément dans tout le film mince. Par contre, en ce qui concerne le cérium, même si beaucoup d'atomes sont isolés, des zones de légère surconcentration sont visibles. La surconcentration est inattendue pour le film non recuit car les films sont préparés à température ambiante, et la méthode d'évaporation donne lieu à des atomes déposés avec une énergie de quelques eV seulement. Ce résultat est donc difficile à interpréter.

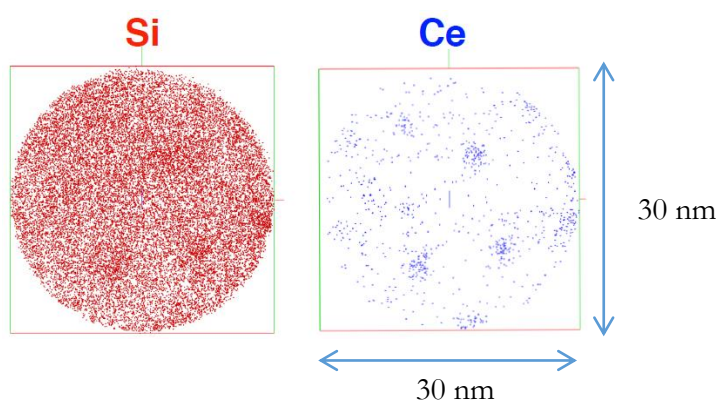


Figure 4-7 Cartographie des atomes de Si et de Ce obtenue par sonde atomique tomographique d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé avec 3% de cérium et non recuit. Les tranches mesurent $30 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$.

Intéressons-nous désormais au film recuit à 900°C . La composition chimique de deux pointes provenant du même échantillon dopés à 3% et recuit à 900°C a été déterminée par SAT. Elle est détaillée dans la Table 4-3. La teneur en cérium est légèrement inférieure à la quantité de 3% at. estimée à partir des balances à quartz. Par contre l'excès de silicium contenu dans les échantillons est supérieur à ce à quoi nous nous attendions puisqu'il est compris entre 16% et 18%, alors que l'excès attendu dans $\text{SiO}_{1,5}$ est plutôt de l'ordre de 10%. Nous sommes donc en présence d'un oxyde de composition $\text{SiO}_{1,2}$ ou $\text{SiO}_{1,3}$ plutôt que $\text{SiO}_{1,5}$.

Table 4-3 Analyse chimique d'échantillons de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé avec 3% de cérium et recuits à 900°C .

Element	Si (% at.)	O(% at.)	Ce (% at.)	% excès Si
Ech 1	43,24	54,30	2,46	16,5
Ech 2	44,23	53,52	2,25	17,87

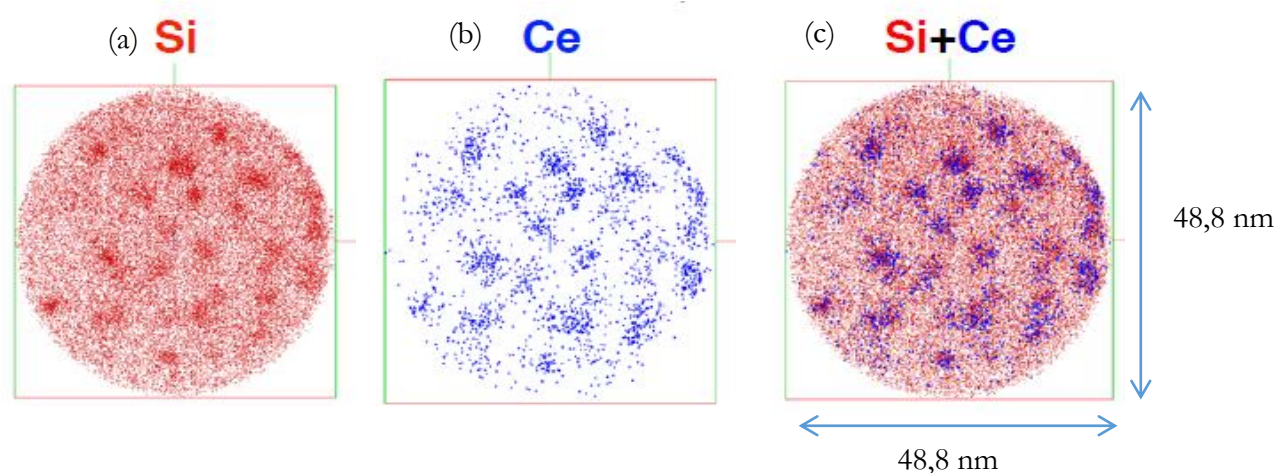


Figure 4-8 Cartographie des atomes de Si et de Ce obtenue par sonde atomique tomographique d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé avec 3% de cérium et recuit à 900°C . Les tranches mesurent $48,8 \times 48,8 \times 5 \text{ nm}^3$.

La Figure 4-8 représente les cartographies du silicium, du cérium, et des deux éléments superposés pour une section de l'échantillon considéré. Concernant la cartographie de silicium, nous voyons que le silicium est présent partout. On peut cependant distinguer des zones de surconcentration en silicium correspondant à la formation d'agrégats de silicium. Ceci montre que la démixtion a déjà produit des agrégats sans qu'il soit possible d'analyser par cette technique s'ils sont cristallins ou amorphes. La cartographie du cérium montre que la distribution des atomes de cérium est également hétérogène, de façon beaucoup plus marquée que pour le film non recuit. Des ions isolés sont présents mais une grande partie des ions est présente sous forme d'agrégats, dans lesquels la distance moyenne entre ions de cérium est plus faible que lorsqu'ils sont isolés dans la matrice. La superposition des deux cartographies (Figure 4-8 (c)) permet de remarquer que les zones de surconcentration en cérium correspondent exactement aux zones ayant également une surconcentration en silicium.

Afin de confirmer cette répartition des éléments et d'avoir une information sur la structure cristalline, un film de 20 nm d'épaisseur a été spécialement élaboré afin de procéder à

des observations en microscopie électronique à balayage par transmission (STEM). La Figure 4-9 représente les clichés obtenus.

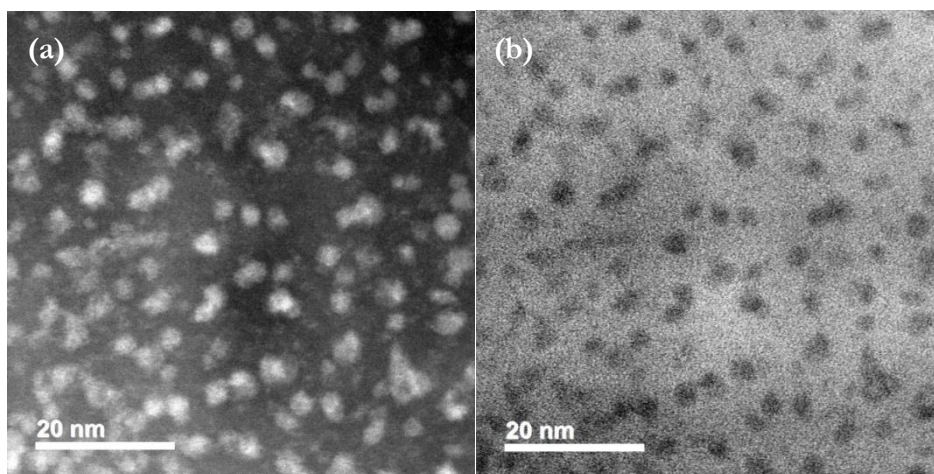


Figure 4-9 Clichés en STEM d'un film mince dopé à 3% de Ce et recuit à 900°C (a) HAADF (b) Champ Clair Annulaire

L'image de gauche est une image en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) alors que l'image de droite est une image en champ clair annulaire. Sur l'image en mode HAADF (Figure 4-9(a)), le contraste est directement lié à la masse atomique. Ainsi, plus un élément est lourd, plus il diffusera les faisceaux électroniques l'atteignant, et donc plus il apparaîtra clair sur un cliché en champ sombre. Le silicium et l'oxygène possédant à peu près la même masse atomique, ils donnent lieu à un contraste plutôt faible. Par contre, le cérium étant beaucoup plus lourd, il donne lieu à un fort contraste contrairement au silicium ou à l'oxygène. C'est donc les zones riches en cérium qui apparaissent de manière très visible sur le cliché en champ sombre. Le cliché en champ clair annulaire (Figure 4-9(b)) présente quant à lui un contraste inversé, où les zones sombres sont reliées aux zones riches en éléments lourds. Aucune phase cristalline n'a pu être visualisée sur le champ clair annulaire, les zones riches en cérium sont donc amorphes. De même, aucun agrégat cristallin de silicium n'a pu être mis en évidence.

Les caractérisations par sonde atomique tomographique et par microscopie électronique en transmission à balayage ont permis de montrer la formation d'agrégats riches en cérium et en silicium. Les zones de surconcentration en silicium sont aussi celles du cérium. La matrice SiO_2 semble rejeter les atomes de silicium et de cérium.

La démonstration claire de la formation de ces agrégats permet d'expliquer la diminution de l'intensité de luminescence entre 500°C et 900°C, même si le cérium est toujours présent sous forme de Ce^{3+} .

Résumé :

L'analyse spectroscopique par XPS et par absorption UV-Vis révèle que le ratio $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ évolue peu avec l'augmentation de la température de recuit, et que le cérium est majoritairement présent sous forme de Ce^{3+} dans tous les cas. La diminution de l'intensité de luminescence pour les recuits à 900°C ne peut pas être attribuée à la présence de Ce^{4+} . L'analyse en sonde atomique tomographique et en STEM ont mis en évidence la formation d'agrégats amorphes riches en cérium et en silicium à 900°C. Leur formation est responsable de la perte de luminescence pour les films recuits à cette température.

4.2.2 Formation de nanocristaux de silicium et de silicate de cérium à haute température

La disparition de la luminescence du cérium à 900°C est expliquée par la formation d'agrégats au sein du film mince. Intéressons-nous à l'origine physique du retour de la luminescence dans le cas d'échantillons recuits à haute température, c'est-à-dire supérieure à 900°C.

4.2.2.1 Mise en évidence de nanocristaux de silicium par spectroscopie de diffusion Raman

Afin de déterminer l'évolution de la matrice de $\text{SiO}_{1,5}$ à haute température, nous avons étudié des recuits par pas fins sur des échantillons dopés à 0,7% et à 3% de cérium. Nous avons tout d'abord analysé les films par spectroscopie de diffusion Raman, qui est une technique souple et non destructive. Les spectres de diffusion Raman correspondants sont représentés sur la Figure 4-10. Pour une température inférieure à 980°C, aucun signal autre que celui du substrat n'est décelable, cela signifie que les agrégats de silicium sont probablement amorphes.

Pour des températures de recuit supérieures à 980°C, une contribution située à 520 cm^{-1} est mesurable. Celle-ci correspond au mode transverse optique du silicium cristallin, montrant la cristallisation de l'excès de silicium au sein de la couche mince, due à la démixtion au sein de la matrice. L'absence de pic Raman pour les températures inférieures à 980°C s'explique probablement par le fait que le silicium est sous forme amorphe et que sa détection est plus difficile. L'apparition du pic est liée à la cristallisation du silicium qui apparaît vers 1000°C. Cette température est beaucoup plus élevée que la température de cristallisation du silicium amorphe massif (650°C) en raison des effets de confinement au sein d'une matrice amorphe [9].

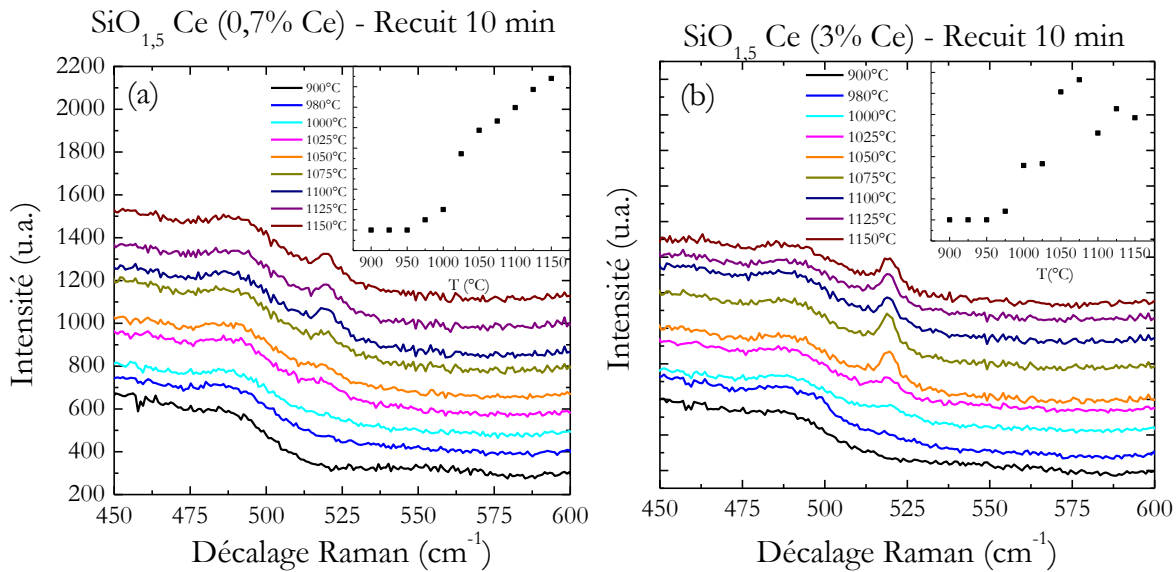


Figure 4-10 Spectres Raman de films minces $\text{SiO}_{1,5}$ dopé 0,7% (a) et 3% (b) de cérium pour différentes températures de recuit entre 900°C et 1150°C. Les films minces sont déposés sur substrats de silice fondue

Les évolutions des intensités intégrées des pics déconvolués sont représentées dans les inserts des Figure 4-10(a) et Figure 4-10(b). Le pic est plus intense dans le cas des films dopés à 3% que dans le cas des films dopés à 0,7%, il y a donc une dépendance avec la teneur en cérium du film mince. De plus l'intensité du pic augmente continuellement avec l'augmentation de température de recuit dans le cas des films avec 0,7% de cérium, alors qu'elle stagne à haute température pour les films dopés à 3% de cérium. Dans la suite, nous allons nous intéresser aux recuits à 980°C et à 1100°C afin de comprendre l'évolution de la structure du film mince avec l'augmentation de la température de recuit.

4.2.2.2 Suivi de l'évolution des films minces par sonde atomique tomographique

a. Recuit à 980°C

L'échantillon recuit à 980°C et dopé avec 3 % de cérium a été étudié à l'aide de la sonde atomique tomographique. Nous avons choisi cette température car celle-ci correspond au début de la cristallisation de l'excès de silicium, comme vu sur la Figure 4-10.

La Table 4-4 donne la composition chimique du film mince recuit à 980°C. Les quantités de silicium et de cérium sont identiques à celles obtenues pour le recuit à 900°C. Par contre, la concentration en cérium a diminué, passant d'une concentration de 2,25% à une concentration de 1,55%, soit la moitié de la concentration que l'on estimait avoir inséré dans les films minces. C'est un effet d'échantillonnage, et en considérant un nombre plus important d'agrégats, la concentration serait plus proche de celle de l'échantillon recuit à 900°C. Une autre hypothèse pourrait être la migration des dopants activée avec l'augmentation de la température de recuit. Dans ce cas, la composition globale de l'échantillon reste constante, mais une partie des dopants s'accumule à la surface du film ou à l'interface du substrat et du film mince.

Table 4-4 Composition du film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ recuit à 980°C

Element	Si	O	Ce	% excès Si
Teneur (at.%)	42,74	55,71	1,55	15,12

Les cartographies du silicium et du cérium dans le film sont représentées sur la Figure 4-11. En ce qui concerne le silicium, il n'y a que très peu d'évolutions par rapport au recuit à 900°C, puisque des agrégats de silicium sont toujours visibles, et leur densité reste comparable à celle obtenue lors des recuits à 900°C. Pour le cérium, les zones riches en cérium sont mieux définies, et parallèlement, la teneur en cérium dans la matrice diminue puisque le nombre d'atomes isolés est plus faible que pour une plus faible température de recuit. A haute température de recuit, la diffusion du cérium est plus importante, conduisant à la formation d'agrégats de cérium de taille plus importante. Le phénomène d'agrégation du cérium continue donc.

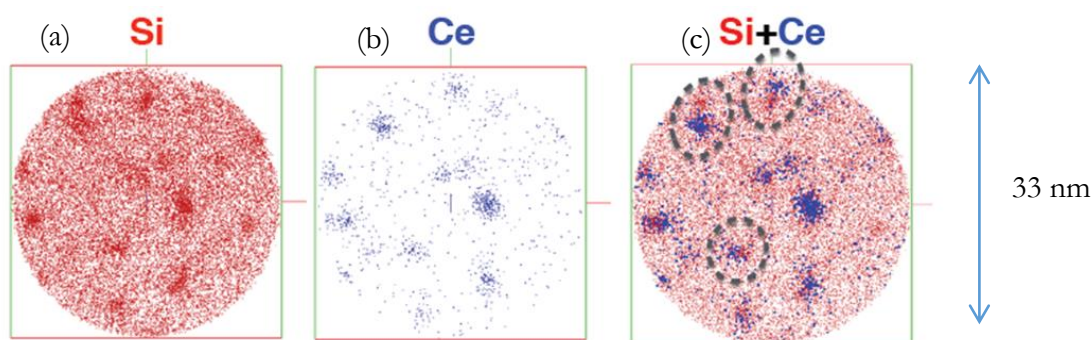


Figure 4-11 Vue en sonde atomique tomographique d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé avec 3% de Ce recuit à 980°C. Les tranches mesurent 33 x 33 x 5 nm³.

La superposition des cartes de répartition du silicium et du cérium montre cependant une évolution concernant la position relative de ces deux éléments. Même si certaines zones de surconcentration sont encore superposées (comme c'est le cas dans le recuit à 900°C) nous observons cependant que les zones de surconcentration en silicium et en cérium commencent à être séparées spatialement comme celles entourées sur la Figure 4-11(c). L'augmentation de la température semble donc provoquer une séparation des zones riches en silicium et des zones riches en cérium. Afin de confirmer cette évolution, il est nécessaire de s'intéresser à ce qui se passe dans la matrice à plus haute température.

b. Recuit à 1100°C

Considérons désormais l'étude structurale de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ dopés au cérium à 3% et recuits 5 min à 1100°C au four RTA.

Dans la Table 4-5 sont répertoriées les compositions des différentes pointes qui ont été étudiées en sonde atomique tomographique. La composition globale de l'oxyde reste identique à celle observée pour les recuits à température inférieure, avec un excès de silicium de l'ordre de 16%. Cependant, la quantité de cérium dans la matrice a encore diminué par rapport à la quantité

contenue dans les recuits à plus basse température. Cela confirme la tendance déjà remarquée pour l'échantillon recuit à 980°C . La diminution de la teneur en cérium avec l'augmentation de la température de recuit est donc confirmée. Elle pourrait être due à une migration des dopants au sein de la couche mince, par exemple à l'interface avec le substrat. Ainsi, Li et al. [2] ont constaté que le silicate de cérium se formait dans leur système préférentiellement à l'interface entre le substrat de silicium et le film d'oxyde.

Table 4-5 Compositions des échantillons de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé Ce 3% et recuit à 1100°C

Element	Si (% at.)	O (% at.)	Ce (% at.)	% excès Si
Ech 1	43,49	55,34	1,17	16
Ech 2	43,4	55,17	1,42	16,05

La Figure 4-12 (a) représente les cartographies du silicium et du cérium, toujours pour l'échantillon dopé à 3% et recuit à 1100°C . En ce qui concerne le silicium et le cérium, la croissance des agrégats semble se poursuivre. Les amas de silicium apparaissent en deux parties, une première partie très dense et un prolongement moins dense. La superposition des cartographies des deux éléments montre que la partie la plus riche en silicium est seule, mais que la surconcentration en cérium se superpose avec le prolongement riche en silicium. Seuls des amas en deux parties existent, d'un côté un lobe uniquement composé de silicium, et de l'autre un amas très riche en cérium et en silicium.

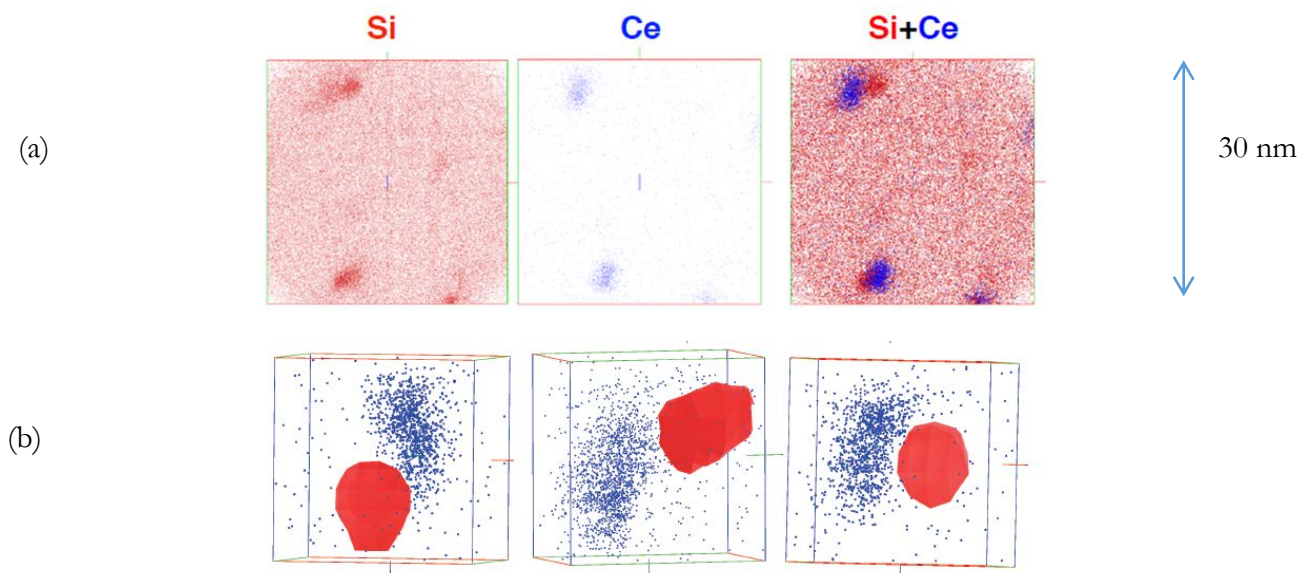


Figure 4-12 (a) Vue en sonde atomique tomographique d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé Ce recuit à 1100°C . Les sections mesurent $30 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$. (b) Cartographie tridimensionnelle d'amas de silicium et de cérium dans $\text{SiO}_{1,5}$ dopé avec 3% de Ce.

La Figure 4-12 (b) représente la reconstruction tridimensionnelle d'un ensemble d'agrégats de silicium et de cérium. Les points bleus représentent les atomes de cérium, et la

surface rouge correspond à une isosurface de concentration du cluster de silicium pur. On voit clairement que la zone riche en silicium est bien séparée spatialement de la zone plus riche en cérium. L'amas de silicium est un amas de silicium pur, ne contenant pas de cérium. Cependant, uniquement par la sonde tomographique atomique, il est impossible de savoir si ce silicium est sous forme cristalline ou amorphe.

La Table 4-6 donne la composition des amas riches en cérium. La composition de deux clusters riches en cérium y est détaillée. Les deux compositions sont proches, l'agencement de ces clusters ne semble pas aléatoire. La concentration en cérium est comprise entre 16 et 20%, soit environ 10 fois plus élevée qu'elle ne l'est dans la composition globale de l'échantillon. Lorsque l'on analyse les proportions relatives des différents éléments, les quantités de silicium et de cérium sont du même ordre de grandeur alors que la teneur en oxygène est environ trois fois plus élevée que la concentration en cérium. On note que la teneur en silicium et en oxygène sont légèrement surévaluées puisque la matrice est composée de ces éléments, il n'est pas à exclure qu'une partie des atomes décomptés proviennent de la matrice et non de l'amas considéré, à cause d'effets de grandissement locaux [10].

La composition chimique de l'amas apparaît compatible avec la stoechiométrie d'un silicate de cérium luminescent tel que $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ou de $\text{Ce}_{4,6667}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$.

Table 4-6 Composition "à coeur" des amas riches en cérium

Element	Cluster 1	Cluster 2
Si	26,42	25,91
O	57,30	54,42
Ce	16,27	19,67

4.2.2.3 Microscopie Electronique à Balayage en Transmission

Afin de confirmer la microstructure des films de $\text{SiO}_{1,5}$ dopés au cérium et recuits à 1100°C , nous avons préparé des lames minces pour des échantillons dopés avec 0,7% et 3% de cérium. Ces dernières ont été étudiées en STEM.

La Figure 4-13 représente les clichés en STEM de l'échantillon dopé avec 0,7% de Ce. Sur le cliché de gauche en haute résolution, il est possible de remarquer la présence d'un nanocristal de silicium, caractérisé par la présence de plans atomiques. Celui-ci est localisé à proximité d'un agrégat dont le contraste est plus marqué ce qui pourrait indiquer une teneur en cérium plus importante. Le cliché HAADF (Figure 4-13(b)) pris simultanément révèle que cet agrégat est caractérisé par un contraste très fort confirmant donc sa forte concentration en cérium.

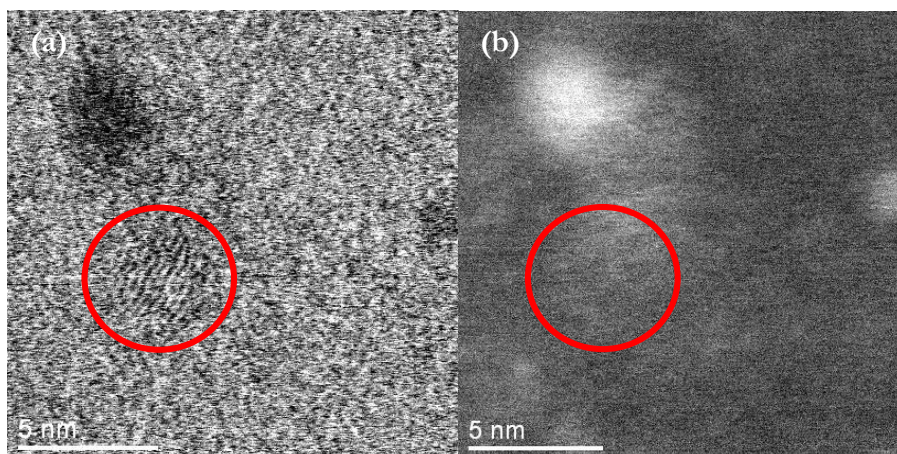


Figure 4-13 Cliché STEM d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ recuit à 1100°C et dopé avec 0,7%. (a) Champ clair annulaire (b) HAADF. La zone encadrée correspond à un nanocristal de silicium.

Le découplage de l'excès de silicium et de l'excès de cérium est donc confirmé. De plus, la microscopie permet de déterminer que le silicium cristallise sous forme de nanocristaux, pouvant donner lieu à des effets de confinement et éventuellement de la luminescence.

4.2.2.4 Analyse EDS du film

Afin de préciser la nature des agrégats, nous avons fait des analyses EDS sur un film mince de 20 nm d'épaisseur et dopé avec 3% de cérium. Celles-ci sont représentées sur la Figure 4-14. Nous avons déterminé la composition d'un agrégat présentant un fort contraste et la composition de la matrice environnante. Le pointé sur l'agrégat (Figure 4-14(b)) montre la présence effective de cérium dans ces agrégats. Les pics relatifs au cérium sont de faible intensité. On note cependant que l'analyse EDS concerne l'ensemble de la lame, incluant les couches de silice au-dessus et en dessous de l'agrégat. Lorsque le pointé est réalisé ailleurs dans la matrice, comme montré sur la Figure 4-14(c), la quantité de cérium est en dessous du seuil de détection. Ceci confirme la répartition du cérium mise en évidence par sonde atomique tomographique et la disparition progressive du cérium isolé au profit d'agrégats riches en cérium.

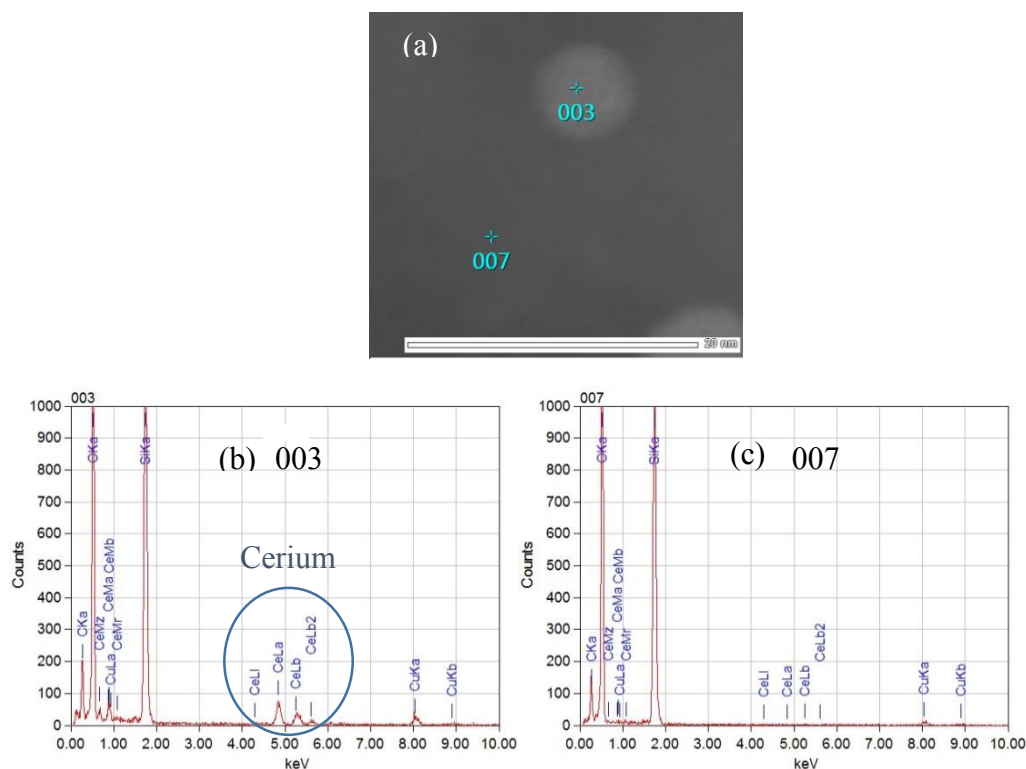


Figure 4-14 Analyse EDS d'un film mince de $\text{SiO}_{1.5}$ recuit à 1100°C et contenant 3% de cérium. (a) Cartographie des pointés (b) analyse d'un agrégat riche en cérium (c) analyse d'une zone pauvre en cérium

La Figure 4-15 représente une cartographie chimique de l'échantillon. L'image en haut à gauche est un cliché champ sombre de la zone analysée. En bleu est représentée la cartographie du cérium, montrant une fois de plus clairement la répartition inhomogène de cet élément dans les échantillons recuits à 1100°C . Pour le silicium et l'oxygène, représentés respectivement en jaune et en orange, il n'est pas possible de discerner de zones de surconcentration éventuelles, car le signal provenant de la matrice est dominant. Il n'y a pas de contraste chimique pour le silicium, seul le contraste de structure existe dans ce cas.

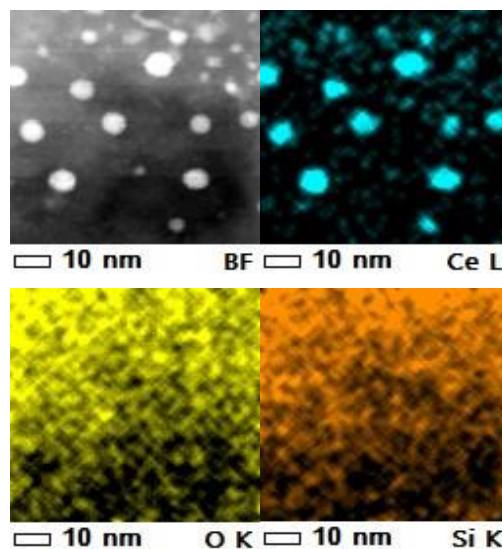


Figure 4-15 Cartographie chimique d'un film mince de $\text{SiO}_{1.5}$ dopé avec 3% de cérium

4.2.2.5 Suivi de la démixtion et de l'évolution de la matrice par spectroscopie vibrationnelle

D'après les mesures effectuées en sonde atomique tomographique, la composition des agrégats riches en cérium est compatible avec $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Afin de vérifier et d'étudier la formation de ce composé, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption infrarouge. La Figure 4-16 représente les spectres d'absorption infrarouge d'une série de films minces de $\text{SiO}_{1.5}$ dopés avec 3% de cérium pour différentes températures de recuit.

La principale contribution est le mode d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si vers 1050 cm^{-1} . La position de celui-ci évolue de 1050 cm^{-1} dans le cas d'un film non recuit à 1080 cm^{-1} dans le cas d'un film recuit à 1100°C ou 1200°C . Cet effet est dû à la démixtion de l'oxyde, diminuant le nombre d'atomes de silicium en liaison arrière des liaisons sondées, ce qui a pour conséquence de déplacer la position de la bande de vibration vers les hauts nombre d'onde.

D'autres contributions sont observées autour de 800 cm^{-1} et de 1200 cm^{-1} correspondant respectivement aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique en antiphase de la liaison Si-O-Si. Dans la suite nous nous intéresserons plus particulièrement à la zone comprise entre 800 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} , dans laquelle se situent les contributions typiques de la formation d'un silicate. Pour les échantillons non recuits et recuits à 500°C et 700°C , une contribution aux alentours de 870 cm^{-1} est visible. Celle-ci est attribuée à des liaisons pendantes de l'oxygène d'après *Skujia et al.* [11]. Pour les recuits à 900°C et à 1100°C , nous n'observons pas de contribution supplémentaire, mais par contre pour un recuit à 1200°C , une bande large de faible intensité apparaît. Sa très faible intensité ne rend pas possible la distinction de plusieurs contributions. Cependant, compte tenu de sa position et des éléments présents dans la matrice, il est très probable que cette contribution corresponde à la formation d'un composé silicaté contenant du cérium, comme dans le cas des films minces de SiO étudiés précédemment. Une confirmation pourrait être apportée par une étude en fonction de la concentration en cérium, la température de recuit étant fixée.

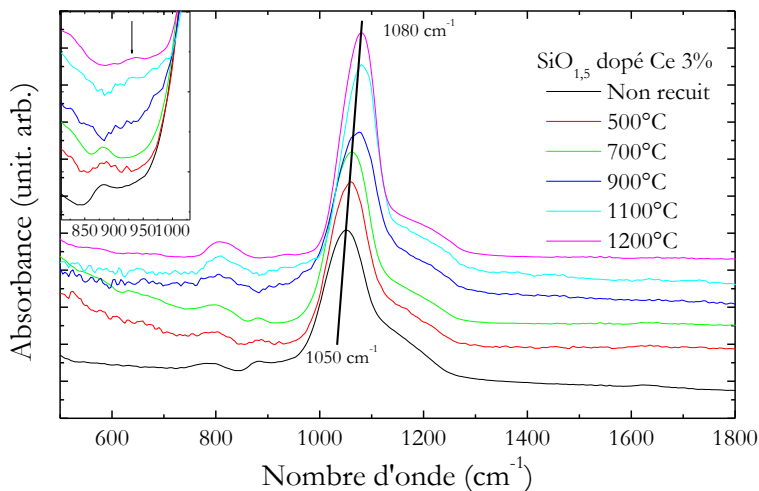


Figure 4-16 Spectre infrarouge d'un film mince de $\text{SiO}_{1.5}$ dopé à 3% de Ce pour différentes températures de recuit. L'insert représente un agrandissement de la zone comportant les pics du silicate de cérium.

La Figure 4-17 montre l'évolution des spectres d'absorption infrarouge en fonction de la concentration en cérium pour un recuit à 1200°C . Les bandes associées à la silice à 400 cm^{-1} , 800 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} sont bien définies, et apparaissent à des positions similaires peu importe la concentration en cérium. La région d'intérêt pour l'observation des pics relatifs au silicate de cérium est donnée dans l'encart de la Figure 4-17. Plus la concentration en cérium est élevée, plus la bande située vers 900 cm^{-1} est visible, ce qui confirme le rôle du cérium dans la formation de ce composé, cependant en quantité moindre que dans SiO . La discussion de la nature précise de ce composé est la même que celle ayant eu lieu dans le chapitre précédent, nous pouvons donc en déduire qu'il s'agit vraisemblablement de $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ou $\text{Ce}_{4,667}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$.

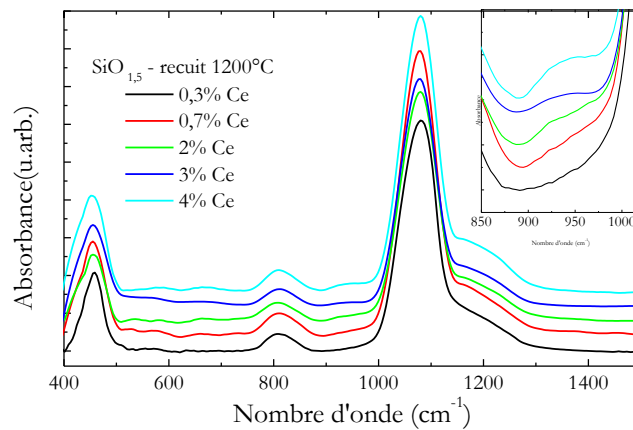


Figure 4-17 Spectres d'absorption infrarouge de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ recuits à 1200°C pour différentes concentrations en cérium. L'insert représente un agrandissement sur la zone comportant les contributions provenant du silicate de cérium

L'influence du cérium sur la formation de nanocristaux de silicium va être déterminée à l'aide de la spectroscopie Raman. Le mode transverse optique du silicium cristallin est le plus intense et se situe vers 520 cm^{-1} . Afin de pouvoir discerner le signal provenant de la couche mince sans être perturbé par le signal provenant du substrat, les spectres exposés dans cette partie proviennent uniquement de films déposés sur substrat de silice.

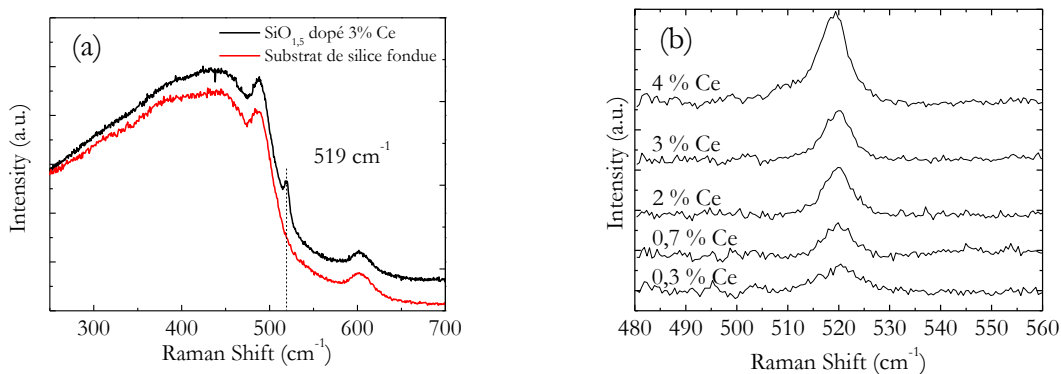


Figure 4-18 (a) Spectre typique de films minces $\text{SiO}_{1,5}$ dopés Ce déposés sur silice et recuits à 1100°C (b) Spectre Raman déconvolué de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé Ce et recuit à 1100°C pour différentes concentrations en Ce

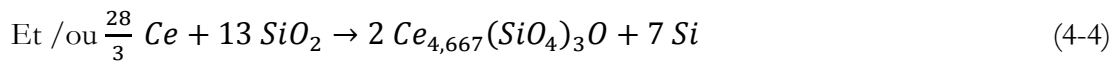
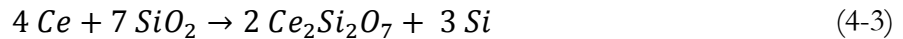
La Figure 4-18 (a) représente le spectre typique des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ dopés au cérium et recuits à 1100°C . La comparaison du spectre avec celui mesuré sur un substrat de silice fondue seule montre que seul le pic à 519 cm^{-1} provient du film de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé au cérium. Cette valeur est légèrement décalée par rapport à la valeur de 520 cm^{-1} normalement attendue. Le décalage est expliqué par des effets thermiques, tels que ceux décrits dans le précédent chapitre, ou par un effet de confinement des nanocristaux de silicium. La forme générale du spectre provient du substrat de silice, et seul le pic à 519 cm^{-1} correspond à un signal provenant du film. Les spectres déconvolués pour différentes concentrations en cérium sont représentés sur la Figure 4-18 (b). Il est à noter que plus la concentration en cérium augmente plus le signal du silicium est visible. Ceci semble donc indiquer que la présence de cérium au sein de la matrice favorise le dégagement d'un excès de silicium dans la matrice.

Afin d'expliquer l'augmentation de l'intensité du signal du silicium pur avec l'augmentation de la concentration de cérium dans la matrice, nous proposons que deux phénomènes se passent parallèlement dans $\text{SiO}_{1,5}$:

- La démixtion de la matrice suivant la formule



- La formation du composé, qui, selon le cas s'écrit sous la forme



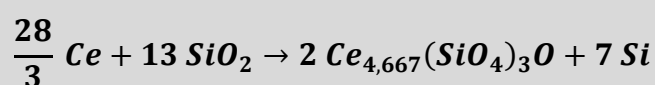
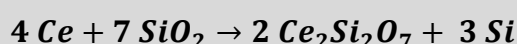
Dans les deux réactions décrivant la formation des composés, le réactif est SiO_2 et non pas $\text{SiO}_{1,5}$ afin de ne tenir compte deux fois de l'excès de silicium engendré lors de la démixtion de l'oxyde. La démixtion seule engendre un excès de silicium de 10%, auquel s'ajoute entre 0,2% et 3% (selon la teneur en cérium du film) de silicium supplémentaire si tout le cérium est intégré à la formation d'un composé. Ainsi l'augmentation du signal de silicium cristallin avec l'augmentation de la concentration en cérium est liée à la formation du composé à haute température.

Résumé :

La spectroscopie de diffusion Raman met en évidence la formation de nanocristaux de silicium pour des températures supérieures à 980°C.

L'évolution des agrégats riches en cérium et en silicium est suivie par sonde atomique tomographique. A 980°C, nous observons une séparation des zones riches en silicium et des zones riches en cérium. L'analyse d'un échantillon recuit à 1100°C révèle la coexistence côte à côte d'un amas riche en cérium, de composition compatible avec un silicate tel que Ce₂Si₂O₇, et d'une particule de silicium pur. Les clichés STEM d'un film recuit à 1100°C confirment ce scénario, et mettent en évidence la cristallisation du silicium pur sous forme de nanocristaux. De plus, l'analyse chimique par EDS confirme la présence du cérium dans les agrégats et non plus à l'état dispersé dans la matrice.

Une signature compatible avec celle d'un silicate est confirmée par la spectroscopie d'absorption infrarouge. La spectroscopie de diffusion Raman révèle que l'augmentation de la concentration en cérium induit une augmentation de la quantité de silicium dégagé dans la matrice. Cet effet est dû à la formation du silicate, qui peut être résumée selon les relations suivantes :



Ces deux silicates possèdent des propriétés de luminescence, et donc leur formation explique le retour de la luminescence du cérium pour les recuits à haute température.

4.3 Influence des nanocristaux de silicium sur la luminescence des ions Ce³⁺

Dans cette dernière partie, nous allons nous focaliser sur les propriétés de luminescence des échantillons recuits à 1100°C, et au lien pouvant éventuellement exister entre la luminescence du cérium et la luminescence des nanocristaux. D'autres systèmes contenant à la fois des terres rares et des nanocristaux ont déjà été étudiés auparavant tels que SiO_{1,5}:Er³⁺ et SiO_{1,5}:Nd³⁺. Dans les deux cas, un phénomène de transfert d'énergie entre les nanocristaux de silicium et la terre rare avait pu être mis en évidence. La section efficace d'excitation de la terre rare étant beaucoup plus faible que celle des nanocristaux, ce couplage aboutissait à une exaltation de la luminescence de la terre rare en présence de nanocristaux de silicium.

4.3.1 Influence de la concentration en cérium

Commençons par étudier l'évolution de la luminescence en fonction de la concentration en cérium.

La Figure 4-19(a) montre l'évolution des spectres de photoluminescence continue pour différentes concentrations en cérium. Pour les échantillons peu dopés (0,3% et 0,7% de cérium), la luminescence du cérium est très peu prononcée, par contre une bande de luminescence provenant des nanocristaux de silicium est visible autour de 700 à 800 nm. Pour 2% de cérium, il y a une luminescence de même intensité de la part du cérium et des nanocristaux de silicium. Enfin, pour des concentrations plus élevées en cérium, nous observons une perte totale de la luminescence des nanocristaux de silicium mais une augmentation de la luminescence liée au cérium. Il semble donc que l'intensité de luminescence du cérium croît lorsque celle des nanocristaux de silicium décroît.

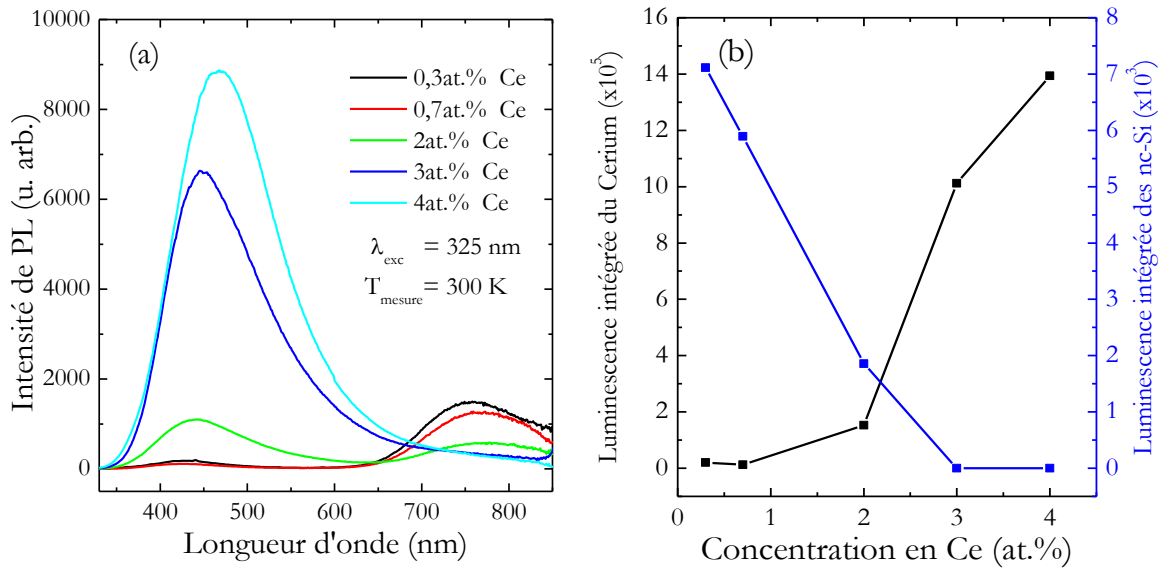


Figure 4-19 (a) Spectres de PL continue de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ dopés Ce et recuits à 1100°C. (b) Comparaison de l'évolution des intensités intégrées de luminescence du cérium et du silicium en fonction de la concentration en cérium.

Cette évolution peut être mieux caractérisée en considérant l'évolution des intensités intégrées de luminescence représentées sur la Figure 4-19(b). On y compare les évolutions des intensités intégrées du cérium (en noir) et des nanocristaux de silicium (en bleu). Lorsque la concentration en cérium augmente, l'intensité de luminescence augmente, et parallèlement, l'intensité de luminescence des nanocristaux diminue. Cette évolution simultanée des intensités pourrait indiquer un transfert d'énergie des nanocristaux de silicium vers les terres rares. Ce type d'évolution a déjà été observée dans le cas de dopages à l'erbium [18–20] et au néodyme [21], où le transfert des nanocristaux de silicium vers la terre rare a été mis en évidence. Ceci n'est cependant pas un argument suffisant pour prouver l'existence du couplage entre ces nanocristaux de silicium et ions Ce^{3+} . La mesure des temps de déclin du cérium et des nanocristaux de silicium est nécessaire pour conclure.

4.3.2 Déclins de luminescence

Les temps de déclin des nanocristaux de silicium ont été mesurés pour un échantillon non dopé et un échantillon dopé à 0,3% de cérium. La mesure est faite à 750 nm, correspondant à la longueur d'onde d'émission maximale. Les spectres sont représentés sur la Figure 4-20. Les

temps de déclin des nanocristaux de silicium peuvent être modélisés à l'aide d'une exponentielle étirée s'écrivant sous la forme :

$$I(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{\beta} \quad (4-5)$$

où τ est le temps de déclin caractéristique de la luminescence et β est un paramètre décrivant une distribution des temps de déclin [22]. Dans le cas de l'échantillon non dopé, le temps de déclin est de l'ordre de 11 μ s, ce qui correspond aux valeurs déjà obtenues auparavant [23].

Par contre, dans le cas de l'échantillon dopé au cérium, le temps de déclin est d'environ 1 μ s, soit 10 fois plus faible qu'en l'absence de cérium. Le cérium a donc un rôle délétère sur la luminescence des nanocristaux de silicium, et réduit leur temps de luminescence.

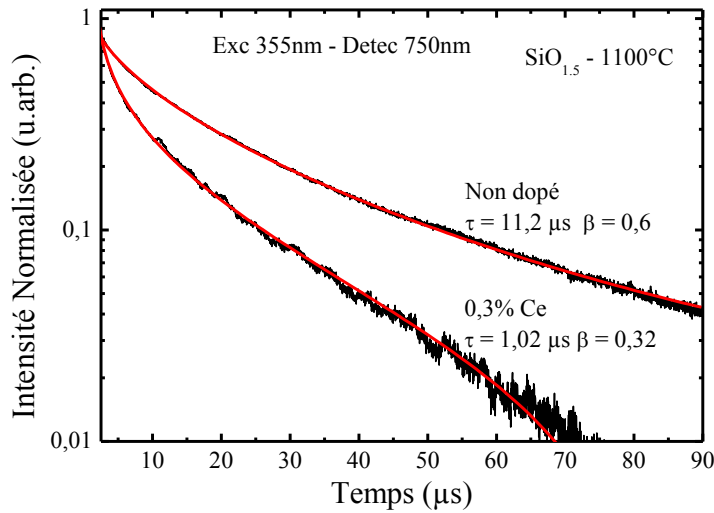


Figure 4-20 Comparaison des temps de déclin des nanocristaux de silicium en présence et en l'absence de cérium

La diminution du temps de déclin de luminescence des nanocristaux avec l'augmentation de la concentration en cérium peut s'interpréter comme étant due au couplage des nanocristaux de silicium vers les ions de Ce³⁺. Afin de conclure quant à l'existence d'un couplage entre les nanocristaux de silicium et le cérium, nous avons effectué des mesures d'excitation de photoluminescence.

4.3.3 Mesures d'excitation de photoluminescence

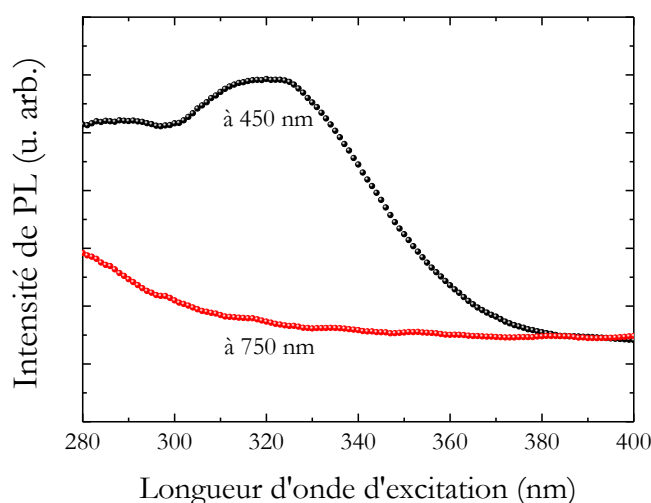


Figure 4-21 Spectres d'excitation de photoluminescence d'un film mince de $\text{SiO}_{1.5}$ dopé avec 2% de cérium.

La Figure 4-21 présente les spectres typiques d'excitation de photoluminescence d'un échantillon de $\text{SiO}_{1.5}$ dopé avec 2% de cérium et recuit à 1100°C . La détection est réalisée à 450 nm et à 750 nm afin d'observer les spectres d'excitation des ions Ce^{3+} et des nanocristaux de silicium. Le spectre d'excitation des nanocristaux de silicium est caractérisé par une augmentation continue lorsque la longueur d'onde d'excitation décroît. Cet effet est dû à une augmentation de la section efficace d'excitation des nanocristaux de silicium avec l'augmentation de l'énergie [24].

Le spectre d'excitation du cérium est caractérisé par deux bandes larges centrées à 320 nm et à 290 nm. Ces deux bandes pourraient provenir de l'excitation des niveaux $5d$ à partir des sous-niveaux $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$. Mais comme vu dans le chapitre précédent, à température ambiante, le niveau $^2\text{F}_{7/2}$ n'est que très faiblement peuplé. Il est donc plus probable que les deux bandes soient dues à la présence de cérium dans deux environnements chimiques différents, à savoir ions Ce^{3+} isolés et ions de cérium dans un silicate.

La forme des deux spectres n'est pas comparable, suggérant ainsi que les nanocristaux de silicium ne participent pas à l'excitation des ions de Ce^{3+} . Pour une excitation à 325 nm, les ions Ce^{3+} sont donc excités majoritairement de façon directe. Nous pouvons donc conclure qu'un transfert d'énergie n'est pas le mécanisme d'excitation majoritaire des ions Ce^{3+} . Le cérium ne présente pas de niveau d'énergie résonnant avec les nanocristaux de silicium contrairement à d'autres terres rares comme l'erbium ou le néodyme, l'absence de couplage est donc attendue. Par ailleurs, la section efficace d'absorption directe du cérium étant élevée, du même ordre de grandeur que celle du silicium, un transfert d'énergie de faible efficacité pourrait être caché par l'excitation directe.

Comment peut-on alors expliquer la diminution de l'intensité de luminescence des nanocristaux de silicium observée Figure 4-19(b) ? Les caractérisations structurales (SAT et

STEM) ont montré que les nanocristaux de silicium étaient localisés à proximité des régions riches en Ce. Ces dernières pourraient jouer le rôle de centres de recombinaisons non radiatives.

Pour résumer :

Pour les recuits à 1100°C , lorsque la concentration en cérium augmente, la luminescence du cérium augmente et simultanément la luminescence des nanocristaux diminue. De plus, le temps de déclin de luminescence des nanocristaux diminue en présence de cérium.

Cependant les spectres d'excitation de photoluminescence du cérium et des nanocristaux de silicium montrent que l'excitation du cérium est majoritairement directe dans le cas de nos films. L'évolution simultanée de la luminescence du cérium et des nanocristaux est alors attribuée à la présence des silicates de cérium jouant le rôle de centres de recombinaisons non radiatives à proximité des nanocristaux de silicium.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre les propriétés des oxydes de silicium contenant des nanocristaux de silicium et dopés au cérium ont été étudiées.

Pour toutes les concentrations en cérium, l'évolution de l'intensité de luminescence du cérium avec l'augmentation de la température de recuit est similaire. Pour des recuits à des températures inférieures à 500°C , l'intensité de luminescence augmente. Ceci peut être expliqué par la diminution du nombre de défauts dans la matrice et donc du nombre de centre de recombinaisons non radiatives. Dans une seconde phase, l'intensité de luminescence diminue jusqu'à atteindre un minimum pour 900°C , puis la luminescence réapparaît pour des recuits à plus haute température.

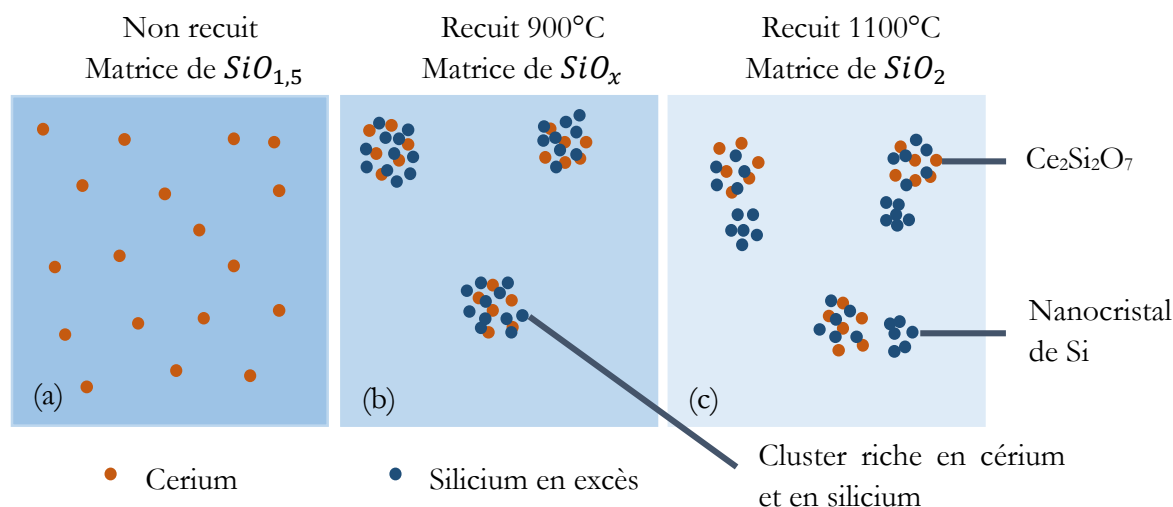
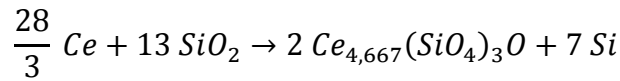
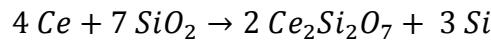


Figure 4-22 Représentation schématisée de l'évolution d'un film mince de $\text{SiO}_{1.5}$ dopé avec du cérium dans le cas de films non recuit(a) recuit à 900°C (b) recuit à 1100°C (c).

Les analyses effectuées ont permis de mieux comprendre l'évolution des films minces de SiO_{1,5} dopés cérium lors de recuits à différentes températures. Les analyses XPS et UV-Visible ont démontré que le cérium est majoritairement présent sous forme d'ions Ce³⁺ et ce pour toutes les températures de recuit. Lors du dépôt, le cérium est réparti aléatoirement dans le film mince (Figure 4-22(a)), même si quelques zones de surconcentration en cérium existent comme l'attestent les résultats de SAT. L'augmentation de la température de recuit active la diffusion des éléments dans le film mince. A 900°C, la démixtion donne lieu à la formation d'agrégats de silicium. Il se forme donc des agrégats amorphes riches en cérium et en silicium (Figure 4-22 (b)). Cet environnement est défavorable à la luminescence du cérium, d'où la baisse systématique de l'intensité de luminescence observée à 900°C. Lorsque la température de recuit est augmentée au-delà de 900°C, le système évolue vers la formation d'agrégats de silicate de cérium coexistants avec des nanocristaux de silicium dans une matrice de SiO₂ (Figure 4-22 (c)). La spectroscopie d'absorption infrarouge confirme la présence d'un silicate de cérium. Les deux silicates possédant une stœchiométrie compatible avec celle déterminée par les analyses chimiques sont Ce₂Si₂O₇ et Ce_{4,667}(SiO₄)₃O. La formation de ces silicates est responsable du retour de luminescence pour des températures de recuit supérieures à 900°C. De plus, l'augmentation de la concentration en cérium favorise le dégagement d'un excès de silicium. Cet effet peut être expliqué par la formation du silicate, selon les réactions suivantes :



Pour les échantillons recuits à 1100°C, l'intensité de luminescence du cérium augmente avec l'augmentation de la concentration en cérium de la matrice, alors que l'intensité de luminescence des nanocristaux diminue. Les temps de déclin de luminescence des nanocristaux diminuent fortement en présence de cérium, le silicate agissant comme un centre de recombinaisons non radiatives. Les mesures d'excitation de photoluminescence révèlent que les excitations du cérium et des nanocristaux sont majoritairement directes.

Grâce à cette étude, nous avons réussi à corréler l'évolution de l'intensité de luminescence du cérium et des nanocristaux à une évolution de la structure du film mince, mis en évidence par de nombreuses techniques de caractérisation structurale. Cependant, il reste à déterminer les mécanismes microscopiques sous-jacents dirigeant ces évolutions. Cette étude n'a pas été abordée en détail dans ce travail de thèse mais nous pouvons proposer le scénario suivant.

Dans les films minces, l'évolution de la structure pour des températures de recuit croissantes est gouvernée par la cinétique et par la thermodynamique. Jusqu'au recuit à 900°C, c'est la cinétique qui pourrait gouverner l'évolution. Lorsque la température augmente, la diffusion des espèces chimiques au sein de la matrice est activée conduisant à la formation d'agrégats. Le film étant à l'origine peu dense, il est probable que les agrégats se forment préférentiellement au niveau des défauts de l'oxyde. C'est probablement pour cette raison qu'à la fois le silicium en excès et les ions cérium se retrouvent au même endroit, piégés dans les pores de la matrice SiO₂.

A plus haute température, c'est la thermodynamique qui détermine l'évolution. Celle-ci conduit à la formation de composés stables qui minimisent l'enthalpie libre du système. Dans le cas de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ non dopés, nous observons la formation de Si et de SiO_2 . L'ajout de cérium et la présence de zones de surconcentration en cérium conduisent à la formation d'un troisième composé thermodynamiquement stable, à savoir un silicate de cérium. Des calculs cinétiques et thermodynamiques, associant la théorie de la diffusion sont nécessaires pour confirmer ces hypothèses.

4.5 Bibliographie

- [1] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux, and M. Vergnat, *Journal of Applied Physics* 98, 046105 (2005).
- [2] J. Li, O. Zalloum, T. Roschuk, C. Heng, J. Wojcik, and P. Mascher, *Applied Physics Letters* 94, 011112 (2009).
- [3] W. C. Choi, H. N. Lee, E. K. Kim, Y. Kim, C.-Y. Park, H. S. Kim, and J. Y. Lee, *Applied Physics Letters* 75, 2389 (1999).
- [4] E. J. Preisler, O. J. Marsh, R. A. Beach, and T. C. McGill, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 19, 1611 (2001).
- [5] E. Steveler, *Etude Des Mécanismes de Photoluminescence Dans Les Nitrures et Oxydes de Silicium Dopés Aux Terres Rares (Er, Nd)*, Université de Lorraine, 2012.
- [6] H. Rinnert, *Caractérisation Structurale et Optique Du Silicium Amorphe Hydrogéné et Des Oxydes de Silicium Photoluminescents Elaborés Par Évaporation*, Université Henri Poincaré, 1999.
- [7] R. Lorenzi, S. Brovelli, F. Meinardi, A. Lauria, N. Chiodini, and A. Paleari, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, 1838 (2011).
- [8] M. Fasoli, A. Vedda, A. Lauria, F. Moretti, E. Rizzelli, N. Chiodini, F. Meinardi, and M. Nikl, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 1140 (2009).
- [9] M. Zacharias and P. Streitenberger, *Phys. Rev. B* 62, 8391 (2000).
- [10] M. Roussel, *Etude et modélisation de la précipitation de particules de silicium dans des couches de silice nanométriques*, THESE, Université de Rouen, 2012.
- [11] L. Skuja, H. Hosono, M. Mizuguchi, B. Güttler, and A. Silin, *Journal of Luminescence* 87–89, 699 (2000).
- [12] P. G. Kik and A. Polman, *Journal of Applied Physics* 88, 1992 (2000).
- [13] P. G. Kik, M. L. Brongersma, and A. Polman, *Applied Physics Letters* 76, 2325 (2000).
- [14] F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona, and A. Irrera, *Journal of Applied Physics* 89, 264 (2001).
- [15] E. Steveler, H. Rinnert, and M. Vergnat, *Journal of Applied Physics* 110, 113518 (2011).
- [16] M. N. Berberan-Santos, E. N. Bodunov, and B. Valeur, *Chemical Physics* 315, 171 (2005).
- [17] M. Dovrat, Y. Goshen, J. Jedrzejewski, I. Balberg, and A. Sa'ar, *Phys. Rev. B* 69, 155311 (2004).
- [18] I. Izeddin, D. Timmerman, T. Gregorkiewicz, A. S. Moskalenko, A. A. Prokofiev, I. N. Yassievich, and M. Fujii, *Phys. Rev. B* 78, 035327 (2008).

Chapitre 5 Propriétés structurales et optiques de films minces de dioxyde de silicium dopés Ce et co-dopés Ce-Yb

Introduction

Le dopage de films minces de dioxyde de silicium avec des terres rares a déjà été largement étudié dans la littérature. Dans le cas de l'erbium [1,2] ou du néodyme [3] introduits dans SiO_2 , seule l'excitation directe de la terre rare est possible. L'émission de ces terres rares dans cette matrice est alors beaucoup moins efficace que par excitation indirecte véhiculée par exemple par des nanocristaux de silicium. Au final, la difficulté d'excitation de ces terres rares dans la silice rend l'étude de leur luminescence moins intéressante que dans le cas d'une excitation indirecte.

Contrairement aux terres rares précédemment citées, la transition nous intéressant dans le cas du cérium est une transition des niveaux $5d$ vers $4f$, qui est autorisée par les règles de parité. Cette transition est caractérisée par une section efficace d'excitation de l'ordre 10^{-18}cm^2 [4]. Cette valeur est bien plus élevée que celle généralement obtenue dans le cas de transitions intra- $4f$ qui sont de l'ordre de 10^{-21}cm^2 [5]. Il est donc possible d'espérer une émission efficace de la part du cérium dans SiO_2 . Le dopage de la silice par le cérium a déjà été étudié auparavant et a donné lieu à un paragraphe dans le Chapitre 1. Cependant, les études précédentes n'ont porté que sur des échantillons élaborés par technique sol-gel. De plus, il n'y a, à notre connaissance, pas d'étude systématique en fonction de la concentration en cérium et de la température de recuit.

Comme vu dans le chapitre d'étude bibliographique dans le paragraphe 1.1.2, le couple cérium-ytterbium pourrait être un bon candidat pour réaliser la conversion photonique d'un photon UV en deux photons IR.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au dioxyde de silicium (SiO_2) dopé au cérium et à l'ytterbium. Dans un premier temps, les propriétés de films minces de SiO_2 ne contenant qu'un seul dopant (cérium ou ytterbium) seront caractérisées. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'étude de films minces co-dopés au cérium et à l'ytterbium dans le but d'étudier la possibilité d'un transfert d'énergie entre le cérium et l'ytterbium.

5.1 Etude de films minces de SiO₂ dopés Ce

5.1.1 Caractérisation par spectroscopie vibrationnelle

5.1.1.1 Influence du recuit sur la structure de la matrice

Afin d'obtenir des informations sur l'influence du recuit sur les couches minces de SiO₂ dopées cérium, nous avons utilisé la spectroscopie Raman. Les films minces ont été déposés sur substrat de silice afin de nous affranchir du fort signal du substrat de silicium. Les spectres des films minces dopés avec 3% de cérium non recuit et recuit à 1100°C sont représentés sur la Figure 5-1. De plus, le spectre du substrat de silice seul est également représenté pour comparaison.

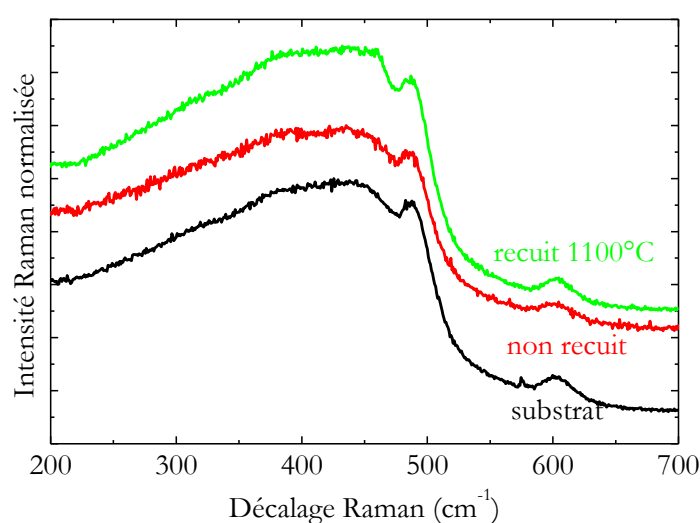


Figure 5-1 Spectres Raman de couches minces de SiO₂ dopées avec 3% de Ce déposées sur silice. Le spectre d'un substrat de silice est également représenté.

Sur les spectres des films non recuits ou recuits à 1100°C, nous n'observons pas de contribution supplémentaire par rapport au signal du substrat de silice, et ce, pour toutes les concentrations en cérium. En particulier, il n'y a pas de bande ou de pic supplémentaire vers 520 cm⁻¹, montrant qu'il n'y a pas de formation de nanocristaux de silicium pur dans ces films. Ce n'est pas surprenant car il n'y a pas de démixtion au sein du film, contrairement à ce qui se passe dans le cas d'oxydes plus riches en silicium (SiO_x avec $x < 2$).

De plus, nous n'observons pas de pic à 462 cm⁻¹ qui correspond à la signature vibrationnelle de la liaison Ce-O dans l'oxyde de cérium CeO₂ [6]. Nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas de formation de CeO₂ dans les films minces de SiO₂ dopés Ce. Ces résultats suggèrent que le Ce est probablement présent sous forme d'ions Ce³⁺.

5.1.1.2 Influence de la concentration en cérium sur l'organisation chimique

La Figure 5-2 représente les spectres d'absorption infrarouge de films minces de SiO₂ dopés au cérium non recuits. Les principales bandes d'absorption de la liaison Si-O-Si sont situées à 400 cm⁻¹ (balancement), 800 cm⁻¹ (élongation symétrique), et 1080 cm⁻¹ (élongation asymétrique). Plus la concentration en cérium est élevée, plus la bande d'élongation asymétrique à

1080 cm^{-1} est décalée vers les plus faibles nombre d'onde. De plus la largeur à mi-hauteur augmente également avec l'augmentation de la concentration en cérium. Celle-ci peut être liée à la présence de différents environnements chimiques autour de la liaison Si-O-Si. Afin de mieux comprendre le décalage de la bande d'élongation asymétrique, intéressons-nous à l'effet du recuit sur les spectres d'absorption infrarouge des films de SiO_2 dopés au cérium.

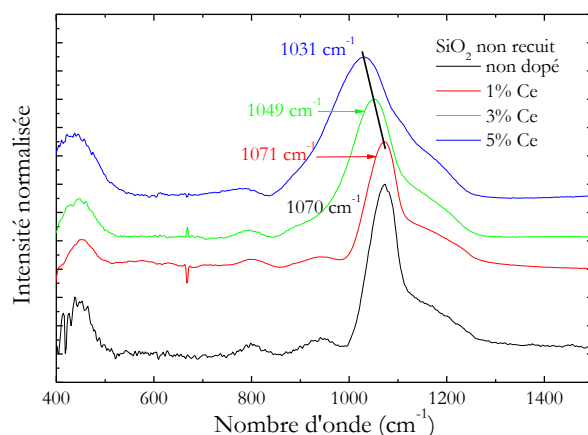


Figure 5-2 Evolution de la bande d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si pour des films minces de SiO_2 dopés Ce non recuits avec différentes concentrations de cérium.

5.1.1.3 Suivi de l'évolution de la composition de la matrice

Les spectres d'absorption infrarouge pour différentes températures de recuit et concentrations en cérium sont représentés sur la Figure 5-3. Pour tous les échantillons, on peut distinguer trois bandes d'absorption à 400 cm^{-1} , à 800 cm^{-1} , et à 1070 cm^{-1} caractéristiques de la liaison Si-O-Si. Dans le cas de l'échantillon peu dopé (Figure 5-3 (a)), la bande d'absorption principale se situe à 1070 cm^{-1} pour l'échantillon n'ayant reçu aucun traitement thermique. Celle-ci se décale progressivement avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à atteindre 1086 cm^{-1} dans le cas d'un film recuit à 1100°C .

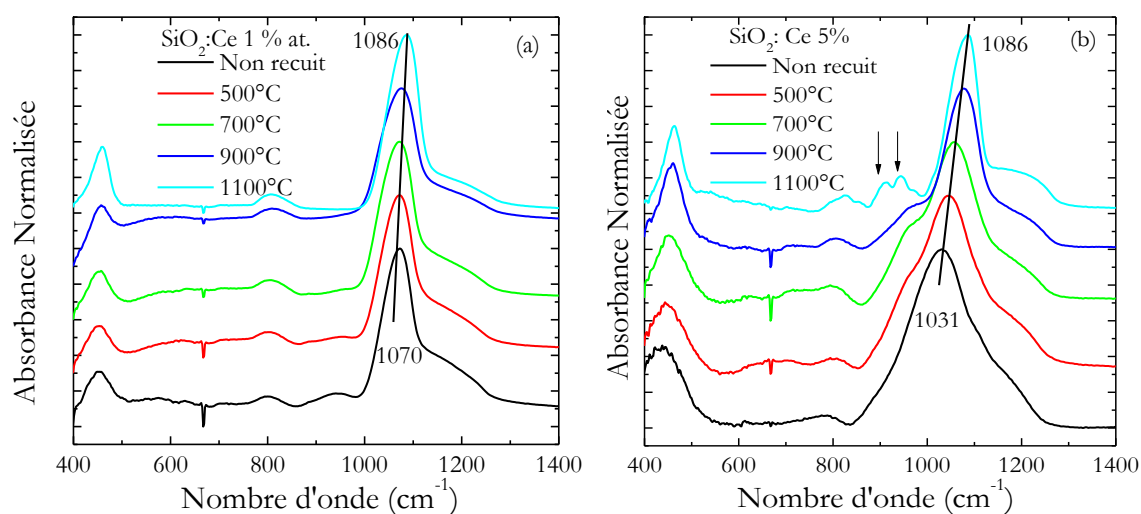


Figure 5-3 Spectres d'absorption Infrarouge en fonction de la température de recuit dans le cas de films minces de SiO_2 dopés avec 1% de Ce (a) et 5% de Ce (b).

Pour l'échantillon le plus dopé (Figure 5-3(b)), le décalage de la bande d'élongation asymétrique est encore plus important que dans le cas de l'échantillon peu dopé. En effet, la bande qui est centrée à 1031 cm^{-1} pour l'échantillon non recuit se décale progressivement jusqu'à 1086 cm^{-1} pour un recuit à 1100°C . Un second effet remarquable dans le cas de l'échantillon fortement dopé est l'apparition de nouvelles contributions (indiquées par des flèches) dans le spectre d'absorption entre 800 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} .

Nous allons maintenant discuter les deux phénomènes mis en évidence, en commençant par le décalage de la position de la bande du mode d'élongation asymétrique avec la concentration en cérium et la température de recuit.

La position de la bande d'élongation asymétrique en fonction de la température de recuit pour différentes concentrations en cérium est représentée sur la Figure 5-4. Deux caractéristiques principales apparaissent : d'une part le décalage est plus important lorsque la concentration de cérium augmente. D'autre part nous observons que pour des recuits à 1100°C , toutes les évolutions convergent vers 1085 cm^{-1} , qui correspond à l'absorption de SiO_2 .

Le décalage de la position de la bande asymétrique pourrait être dû à un changement de la teneur en oxygène du film avec l'augmentation de la température de recuit. Des études antérieures menées au sein de l'équipe ont démontré que les couches minces de SiO_2 obtenues par nos méthodes de dépôt étaient légèrement sous stœchiométriques. Il en résulte un léger excès en silicium qui est dispersé aléatoirement au sein du matériau. Il devient donc possible d'avoir un atome de silicium comme second voisin d'un atome d'oxygène. Cette modification d'environnement chimique entraîne une modification de la fréquence de vibration associée à un mode donné. Au fur et à mesure que l'on augmente la température de recuit, la bande se décale vers 1080 cm^{-1} , ce qui correspond à la valeur attendue dans le cas de SiO_2 . Cette évolution indique une réorganisation des films à haute température.

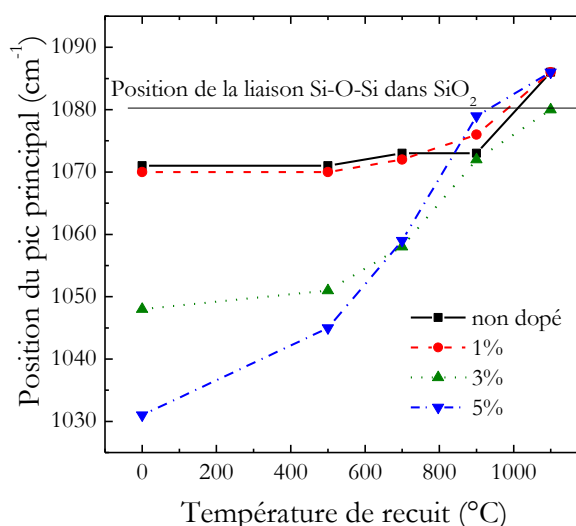


Figure 5-4 Position de la bande d'élongation asymétrique pour des films minces de SiO_2 non recuits avec différents dopages en cérium

La position de la bande de vibration est dépendante de l'environnement chimique des liaisons sondées. Celle-ci est située entre 1070 et 1080 cm^{-1} [7–9] dans le cas d'un film de

composition SiO_2 , c'est-à-dire lorsque les deux atomes de silicium de la liaison n'ont que des atomes d'oxygène en liaison arrière (Figure 5-5(a)). Dans ce cas, la position de la bande dépend des angles de la liaison Si-O-Si et des longueurs de liaison, mais pas de la composition chimique. Dans notre cas, les valeurs de l'écart sont plus importantes, indiquant une possible modification de la composition chimique. Lorsqu'un des atomes en liaison arrière va être substitué, cela va entraîner un changement dans la fréquence de vibration du mode sondé. Les liaisons atomiques peuvent être modélisées simplement par un modèle d'oscillateurs. Les masses sont des masses réduites, et la liaison est représentée par un oscillateur possédant une raideur k . Dans ce cas la fréquence de vibration ω de la liaison sera de la forme $\omega = \sqrt{\frac{k}{m^*}}$ où m^* est la masse réduite définie dans le cas où l'on a deux masses m_1 et m_2 par la relation $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$.

Ainsi, la substitution d'un atome par un autre en liaison arrière peut changer la masse réduite, mais également la constante de raideur. Ceci peut avoir pour conséquence une modification de la fréquence de vibration de la liaison. Dans notre cas, la valeur du décalage augmente avec la concentration en cérium. Cela suggère que ce sont des atomes de cérium placés en liaison arrière de la liaison Si-O-Si qui vont être responsables de ce décalage (Figure 5-5(b)).

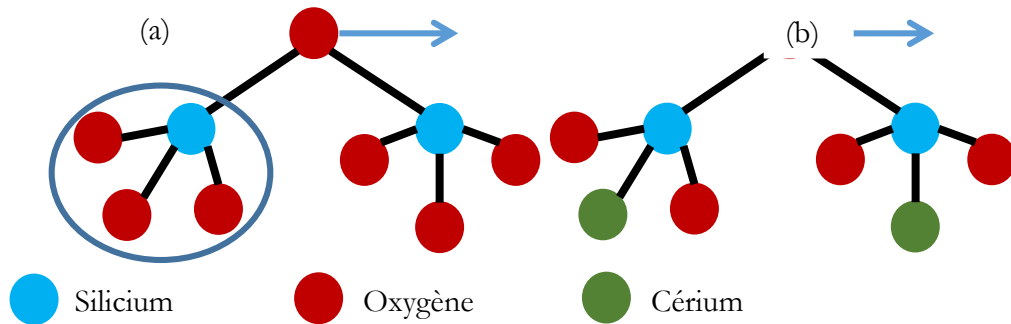


Figure 5-5 Schéma des liaisons au sein des films de SiO_2 . (a) cas d'un film non dopé, et (b) cas d'un film dopé.

De façon très qualitative, il est possible de comprendre ce décalage à l'aide d'un modèle d'oscillateurs harmoniques. Etudions l'évolution de la masse réduite lors de la substitution d'un atome d'oxygène par un atome de cérium en liaison arrière. Considérons tout d'abord le cas d'un film de SiO_2 non dopé. Dans ce cas, chaque atome de silicium est entouré par trois atomes d'oxygène. La masse réduite du groupe d'atomes entourés sur la Figure 5-5(a) s'écrit alors

$$\frac{1}{m_1^*} = \frac{3}{m_o} + \frac{1}{m_{Si}} \quad (5-1)$$

Dans le cas d'un film de SiO_2 dopé Ce, si l'on substitue un atome d'oxygène en liaison arrière par un atome de cérium, la nouvelle masse réduite m_2^* s'écrit

$$\frac{1}{m_2^*} = \frac{2}{m_o} + \frac{1}{m_{Si}} + \frac{1}{m_{Ce}} \quad (5-2)$$

Les masses molaires de l'oxygène (16g/mol) et du silicium (28g/mol) sont beaucoup plus faibles que celle du cérium (140 g/mol). Nous pouvons donc négliger le dernier terme de l'équation (5-2). Dans ce cas nous obtenons $m_2^* > m_1^*$. En supposant que la constante de raideur k de la liaison Si-O-Si reste constante, lorsqu'un atome d'oxygène sur la liaison arrière est substitué par un atome de cérium, la fréquence de vibration ω diminue. C'est bien ce que nous observons expérimentalement. Nous pouvons donc interpréter le décalage observé comme résultant de la substitution d'un atome d'oxygène par un atome de cérium en liaison arrière de Si-O-Si.

Il reste maintenant à expliquer le décalage progressif de la bande avec l'augmentation de la température de recuit. Pour cela, comparons les enthalpies de liaisons des différentes espèces chimiques présentes dans le film, données dans la Table 5-1. La formation de liaisons Si-Ce est possible à température ambiante [10] mais son enthalpie est beaucoup plus faible que celle des liaisons Si-O et Ce-O. C'est donc une liaison moins stable, qui sera donc plus facilement brisée que Si-O ou Ce-O.

Table 5-1 Enthalpie des différentes liaisons possibles au sein des films minces de SiO₂:Ce

Liaison	SiO ₂ quartz [11]	CeO ₂ [12]	CeSi [13]
Enthalpie (kJ.mol ⁻¹)	-903,5	-906,6	-71,1

Avec l'augmentation de la température de recuit, il est probable que les liaisons Si-Ce soient brisées rapidement. Si un atome d'oxygène reprend la place laissée vacante par le cérium, le silicium de la liaison Si-O-Si n'aura plus que des atomes d'oxygène en liaison arrière. Dans ce cas, en supposant que la constante de raideur de la liaison Si-O-Si n'est pas affectée par la substitution d'un atome de Ce par un atome d'oxygène en liaison arrière, la fréquence de vibration se décale bien vers celle attendue dans le cas d'un film de SiO₂ non dopé. Le système semble donc évoluer, avec le recuit, vers une matrice ayant un squelette de SiO₂, peu perturbé par la présence de cérium. Cela impose la présence d'une autre phase dans la couche mince, contenant le cérium en excès.

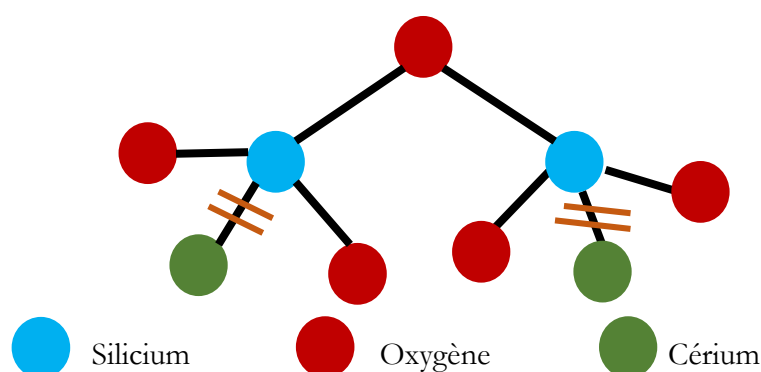


Figure 5-6 Séparation des liaisons à haute température

Intéressons-nous maintenant aux échantillons de SiO₂ dopé Ce et recuits à 1100°C. Les spectres d'absorption infrarouge pour différentes concentrations en cérium sont représentés sur la Figure 5-7.

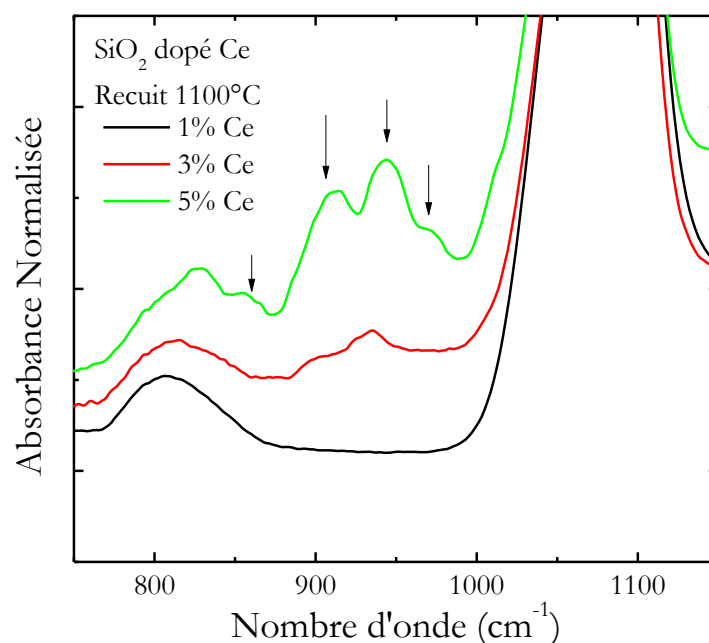


Figure 5-7 Spectre d'absorption infrarouge de films minces de SiO_2 dopés Ce et recuits à 1100°C . Les flèches indiquent les contributions liées à la formation d'un silicate de cérium. Les spectres sont décalés verticalement pour plus de lisibilité.

Lorsque la concentration en cérium augmente, nous observons l'émergence de nouvelles contributions (indiquées par des flèches). Celles-ci semblent indiquer la formation d'un nouveau composé au sein de la couche mince. Ce nouveau composé est probablement constitué de silicium, de cérium et d'oxygène, il s'agit probablement d'un silicate. Les études menées par *Kępiński et al.* [14] sur des nanoparticules de CeO_2 intégrées à de la silice par imprégnation contiennent des mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge. Ils ont élaboré un échantillon de stoechiométrie $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ servant de référence, et dont les positions des pics les plus intenses sont reprises dans la Table 5-2.

En comparant avec les contributions visibles sur nos échantillons, il est possible de constater que l'on retrouve en partie la signature de $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ même si celle-ci est incomplète. Ceci peut être expliqué par la faible teneur en cérium dans nos échantillons qui limite la formation du silicate. De plus, $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ n'est thermodynamiquement stable qu'à partir de 1200°C . Pour un recuit à 1100°C , il n'est pas exclu que le silicate formé n'ait pas encore la stoechiométrie attendue, mais plutôt une stoechiométrie contenant moins de cérium, celui-ci étant l'élément limitant.

Table 5-2 Position des contributions au spectre d'absorption infrarouge de SiO_2 dopé Ce pour les recuits à 1100°C

Concentration en Ce	Position des pics les plus intenses (cm^{-1})
Kępiński et al.	838, 852, 869, 887, 899, 924, 941, 951, 975, 985, 1003, 1035
5%	826, 853, 866, 913, 944, 972
3%	901, 924, 935, 953

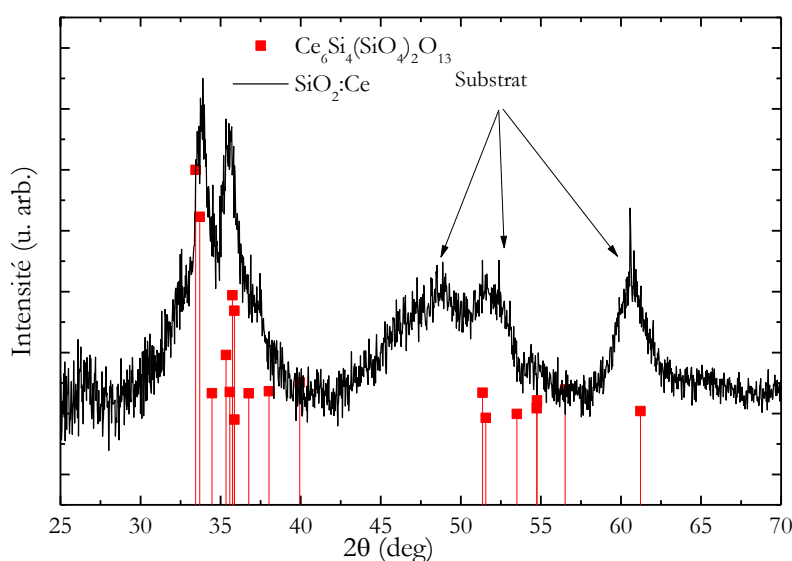
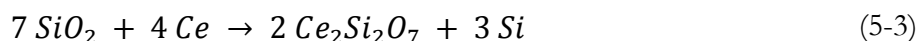


Figure 5-8 Spectre de diffraction des rayons X en incidence rasante d'un film mince de SiO₂ dopé avec 6% de Ce et recuit à 1100°C.

Afin de confirmer la formation d'un silicate à haute température, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante. Le diffractogramme correspondant est représenté sur la Figure 5-8. Comme dans le cas des films minces de SiO₂, l'analyse révèle la formation de silicate rhombohédrique Ce₆Si₄(SiO₄)₂O₁₃ de stoechiométrie Ce₂Si₂O₇.

Comment pouvons-nous maintenant expliquer la formation du composé Ce₂Si₂O₇ sachant que l'on part de cérium dans une matrice de SiO₂? A ce stade, nous pouvons proposer la réaction suivante :



Cette équation ne peut être équilibrée que si l'on considère que la formation du composé Ce₂Si₂O₇ entraîne le dégagement d'un excès de silicium dans la matrice. Cependant, cet excès de silicium n'a pas été mis en évidence par la spectroscopie Raman sur les échantillons recuits à haute température. Il faut un minimum de quelques pourcents de silicium sous forme d'agrégats de taille suffisante pour que ces derniers soient détectables par les techniques mises à notre disposition. De plus, selon la réaction précédente, la quantité de silicium relâchée lors de la formation du composé Ce₂Si₂O₇ correspond à 75% de la quantité de cérium consommée. Il se peut que tout le cérium ne soit pas inclus dans la formation du silicate. Dans ce cas, la quantité maximale de silicium en excès présente dans la couche mince sera donc inférieure à 4%, car la quantité maximale de cérium contenue dans nos échantillons est de 5%. Ceci est probablement insuffisant pour être détectable, en particulier si cet excès de silicium est dilué dans la couche.

5.1.2 Propriétés de luminescence du Cérium

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la température de recuit et de la concentration en cérium sur les propriétés de luminescence de films minces de SiO₂ dopés Ce. Dans toute la suite, la longueur d'onde excitatrice est fixée à 325 nm, ce qui correspond à une excitation résonnante des ions Ce³⁺.

5.1.2.1 Luminescence en fonction de la température de recuit

La photoluminescence de films minces de SiO₂ dopés avec 4% de Ce pour différentes températures de recuit est représentée sur la Figure 5-9. Une luminescence intense, visible à l'œil nu, et centrée vers 450 nm est obtenue. L'évolution peut être décrite en deux phases. L'intensité de luminescence augmente pour des recuits jusque 700°C puis décroît pour des températures de recuit supérieures.

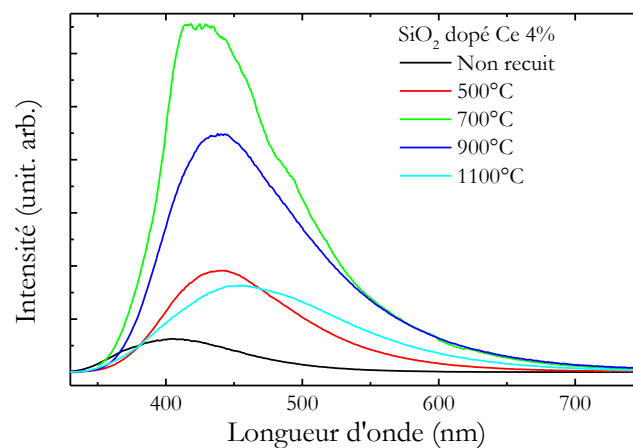


Figure 5-9 Photoluminescence dans le domaine visible de films minces de SiO₂ dopés avec 4% de Ce, non recuit et recuit à différentes températures

Une meilleure caractérisation peut être effectuée si l'on considère l'évolution de l'intensité intégrée de luminescence du cérium en fonction de la température de recuit pour différentes concentrations de cérium. Celle-ci est représentée sur la Figure 5-10. Nous observons une évolution systématique en trois étapes. Pour les plus basses concentrations (1%, 2% et 3%) et les températures de recuit les plus basses, la luminescence du cérium est très faible (étape I). Pour des températures de recuit intermédiaires, une très forte augmentation de l'intensité de luminescence d'un ordre de grandeur est observée pour toutes les concentrations en cérium (étape II). Enfin, pour des températures de recuit élevées, une diminution systématique de la luminescence du cérium est observée (étape III).

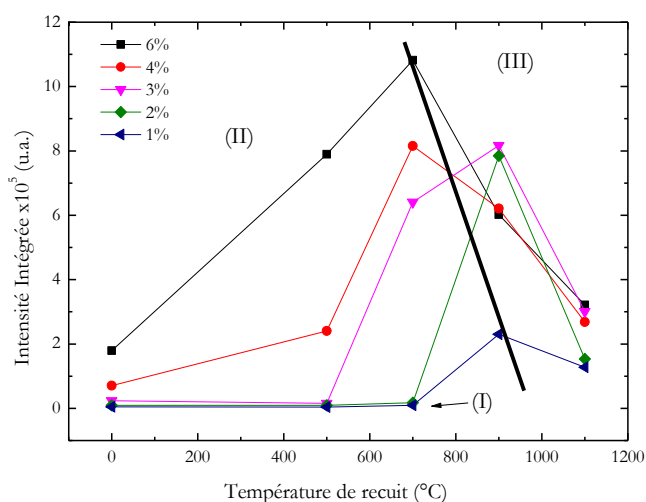


Figure 5-10 Intensité intégrée de luminescence du cérium en fonction de la température de recuit, pour différentes concentrations en cérium

L'observation d'une très faible luminescence pour les plus faibles concentrations de cérium peut avoir plusieurs origines :

- La formation d'agrégats au sein desquels la distance entre atomes de Ce est telle que des phénomènes de transfert non radiatif entre atomes de Ce pourraient avoir lieu. Cependant, cette hypothèse est peu probable, car le dépôt étant effectué à température ambiante, les atomes n'ont pas assez d'énergie pour migrer lors du dépôt. De plus, les caractérisations structurales semblent indiquer que le cérium est réparti de façon homogène au sein du film mince non recuit. Cette hypothèse peut donc être rejetée.
- La présence de Ce sous forme d'ions de Ce^{4+} ou une autre forme non optiquement active. Les analyses Raman montrent que le Ce n'est pas présent sous forme de CeO_2 dans les films non recuits. Les ions Ce^{4+} pourraient être présents dans les films minces non recuits sous une autre forme plus complexe, par exemple un silicate. Cette hypothèse doit cependant être exclue car la formation de silicate est uniquement observée à haute température de recuit.
- La présence de défauts au sein de la matrice tels que des lacunes ou des liaisons pendantes, causant des recombinaisons non radiatives. C'est cette hypothèse que nous privilégions.

La forte augmentation de la luminescence dans la seconde étape peut être causée par la passivation de défauts permettant l'élimination de centres de recombinaisons non radiatives d'une part, ou par le passage du cérium à un état optiquement actif tel que Ce^{3+} d'autre part. La température de recuit est trop basse pour que cette luminescence provienne d'un silicate, ce sont donc les ions Ce^{3+} isolés qui en sont responsables.

Enfin dans la dernière phase, pour des températures de recuit supérieures à 900°C , le déclin de l'intensité de luminescence peut être expliqué soit par l'agrégation des ions cérium sous forme de clusters, soit par la présence de cérium sous forme d'ions Ce^{4+} . La spectroscopie Raman exclut la présence de CeO_2 dans nos films minces (Figure 5-1). Il est donc plus probable que le

déclin de l'intensité de luminescence soit dû à la formation de clusters riches en cérium, précurseurs nécessaires à la formation du composé $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Pour des températures de recuit élevées, la luminescence des échantillons est plus faible. Ceci peut paraître surprenant, car à ces températures, la spectroscopie d'absorption infrarouge nous montre la formation d'un silicate de cérium. Le composé $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ présente une forte luminescence dans le domaine UV-Visible [14,15]. Si tout le cérium était présent dans cette phase, on pourrait s'attendre à une augmentation de l'intensité de luminescence, essentiellement pour les films recuits à haute température. On peut donc supposer qu'une partie du cérium est sans doute présente sous une autre forme, non luminescent.

Toujours sur la Figure 5-10, la température pour laquelle la luminescence commence à décroître se décale vers de plus faibles valeurs lorsque la concentration en cérium augmente. Cette évolution est indiquée par le trait noir sur la Figure 5-10. Ainsi, cette température est de 700°C pour les échantillons dopés avec 1% et 2% de cérium et de 500°C pour l'échantillon dopé avec 3% de cérium. De même, la température où l'intensité de luminescence est maximale décroît avec l'augmentation de la concentration en cérium. Elle est de 900°C pour les échantillons contenant 1%, 2%, et 3% de cérium, et de 700°C pour les plus fortes teneurs en cérium. Cette évolution peut être reliée à la formation de clusters au sein de la couche mince. Plus la concentration en cérium est élevée, plus il devient facile de former des clusters de cérium, et donc plus ceux-ci se formeront à basse température de recuit d'où une diminution plus rapide de l'intensité de la luminescence.

5.1.2.2 Temps de déclin de la luminescence

Le temps de déclin de la luminescence du cérium a été mesuré dans le cas des couches minces de dioxyde de silicium dopées cérium. La Figure 5-11 représente les déclins de luminescence mesurés dans le cas de films minces de SiO_2 dopés avec 4% de cérium pour différentes températures de recuit.

Le temps de déclin a été modélisé à l'aide d'une exponentielle simple s'écrivant sous la forme

$$I(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5-4)$$

Où τ représente le temps de déclin caractéristique du film mince considéré.

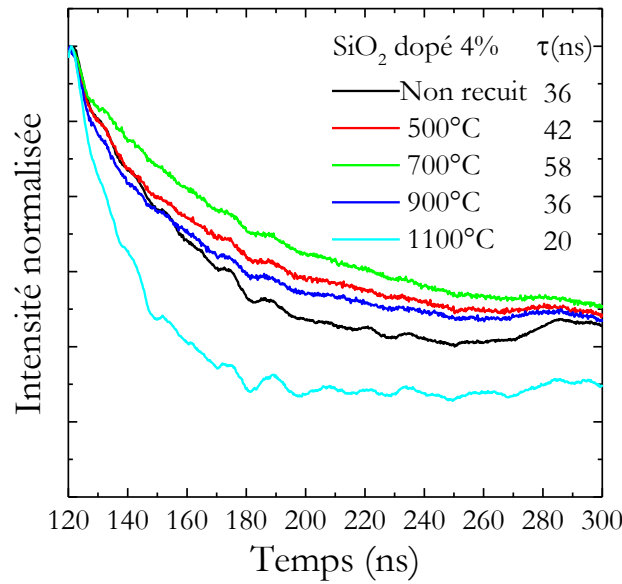


Figure 5-11 Déclin de luminescence de films de SiO₂ dopés avec 4% de cérium pour différentes températures de recuit

Les temps de déclin observés dans ces films minces sont compris entre 20 et 58 ns. Ils sont compatibles avec les valeurs reportées dans la littérature, qui sont généralement de l'ordre de 50 ns [16–18]. Ces temps de déclin sont beaucoup plus courts que ceux d'autres ions de terres rares précédemment étudiés tels que Er³⁺ ou Nd³⁺. En effet, pour ces derniers, les temps de déclin sont de l'ordre de la milliseconde [19]. Dans le cas du cérium, la transition $5d \rightarrow 4f$ étant autorisée par les règles de parité, la probabilité de transition entre ces deux états est plus grande, d'où un temps de déclin plus court.

Le temps de déclin augmente d'abord jusqu'au recuit à 700°C, puis diminue à plus haute température. Il est bien connu que le temps de déclin total dépend des temps de déclin radiatif et non radiatif de la manière suivante

$$\frac{1}{\tau_{total}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{non rad}} \quad (5-5)$$

Le temps de déclin mesuré est le temps de déclin total. Si le temps caractéristique de désexcitation non radiative est plus long que le temps de désexcitation radiative, alors la désexcitation privilégiée sera la désexcitation radiative, et le temps de vie mesuré sera le temps de vie radiatif. Si par contre les phénomènes de désexcitation non radiative ont un temps caractéristique plus faible que celui de la désexcitation radiative, seuls les recombinaisons radiatives ayant lieu dans un temps inférieur à $\tau_{non rad}$ seront mesurées. Lorsque les phénomènes de désexcitation non radiatives deviennent prépondérants, on observe une diminution du temps de déclin.

Ainsi, dans les premiers stades où le temps de déclin du cérium augmente, ceci peut être attribué à une réduction du nombre de recombinaisons non radiatives pouvant être expliquée par la diminution du nombre de défauts au sein de la matrice, telles que des lacunes ou des liaisons pendantes. La baisse du temps de déclin pour une température supérieure peut être expliquée par la formation de clusters, au sein desquels les atomes de cérium sont proches les uns des autres, et peuvent se transférer les excitons de proche en proche, ce qui ne donne pas lieu à l'émission de photons. Enfin, la forte diminution du temps de déclin à 1100°C peut s'expliquer par un changement de l'environnement chimique des ions Ce^{3+} . Ce nouvel environnement chimique correspond à un silicate de cérium, comme le montrent les caractérisations par spectroscopie d'absorption infrarouge.

5.1.2.3 Processus d'excitation du Cérium

Dans cette partie nous allons aborder l'étude des processus d'excitation du cérium dans les couches minces de SiO_2 . Ceux-ci sont explorés à l'aide de la spectroscopie d'excitation de photoluminescence. L'influence de la température de recuit ainsi que de la concentration en cérium sur les mécanismes en jeu dans l'excitation du cérium seront discutés.

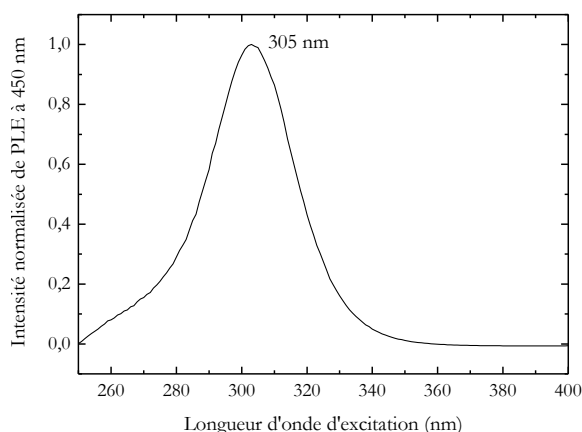


Figure 5-12 Spectre typique d'excitation de photoluminescence d'un film de SiO_2 dopé Ce - Echantillon non recuit, dopé avec 3% de cérium

La Figure 5-12 présente le spectre typique d'excitation de photoluminescence du cérium dans le cas d'un film mince de SiO_2 dopé avec 3% de cérium. Ce dernier est caractérisé par une large bande centrée à 305 nm, typique de l'excitation directe du cérium. Dans notre cas, l'état final est la bande 5d, composée d'états très proches en énergie, ce qui aura pour conséquence l'observation d'une bande d'excitation large. Par analogie avec les autres systèmes étudiés précédemment, nous pouvons attribuer la bande centrée autour de 300 nm à l'excitation directe d'ions Ce^{3+} isolés dans la matrice. Etudions l'évolution du spectre d'excitation de PL avec l'évolution de la température de recuit et de la concentration en cérium des échantillons.

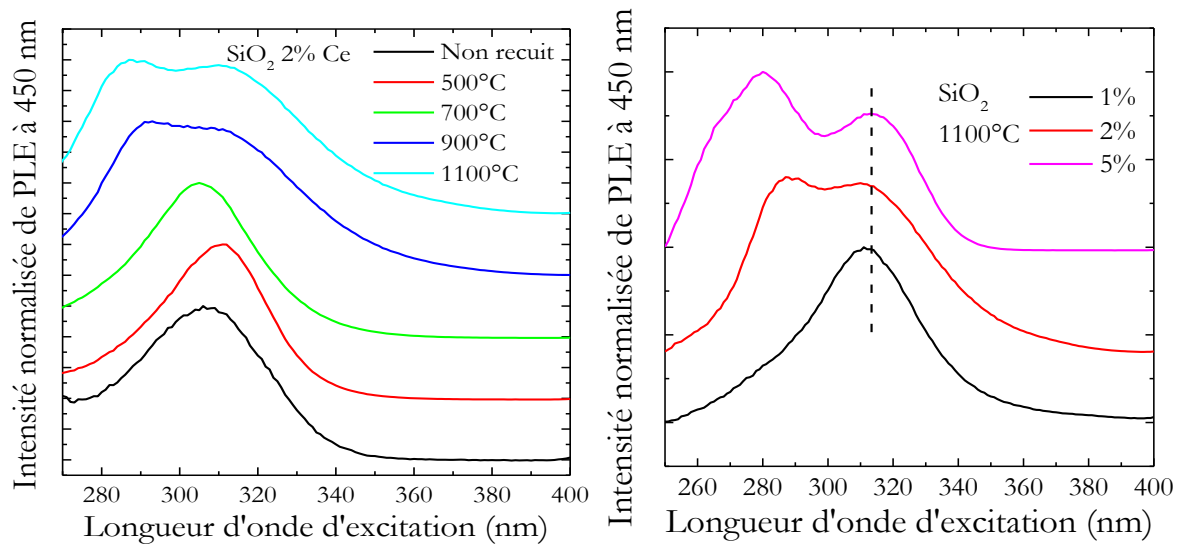


Figure 5-13 (a) Spectres normalisés d'excitation de photoluminescence de films de SiO₂ dopés avec 2% de cérium. (b) Spectres normalisés d'excitation de photoluminescence de films de SiO₂ dopés Ce et recuits à 1100°C. Les spectres sont décalés verticalement pour le confort de lecture.

La Figure 5-13 représente les spectres d'excitation de PL pour différents recuits d'un échantillon dopé avec 2% de cérium. Pour les échantillons recuits à basse température, c'est-à-dire jusqu'au recuit 700°C inclus, une seule bande est visible, centrée vers 310 nm. Pour les échantillons recuits à 900°C et 1100°C, une bande supplémentaire centrée vers 290 nm apparaît. Comme vu dans le cas des autres systèmes, cette deuxième contribution est attribuée à la présence de cérium dans un autre environnement chimique. Nos mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge ainsi que l'évolution de l'intensité de luminescence du cérium à haute température de recuit ont montré que le cérium se retrouve sous forme de clusters, puis dans un silicate de cérium. Afin de confirmer cette interprétation, nous avons ensuite considéré les spectres d'excitation de PL du cérium pour des recuits à 1100°C et pour différentes concentrations en cérium. Ces derniers sont représentés sur la Figure 5-13 (b). Pour toutes les concentrations en cérium, nous observons une contribution à 310 nm, correspondant au cérium isolé dans la matrice. La seconde contribution à plus haute énergie n'est pas visible pour l'échantillon dopé à 1%, et devient de plus en plus visible lorsque la concentration en cérium augmente. Cette évolution peut être mise en parallèle avec celle déjà observée par spectroscopie d'absorption infrarouge qui a permis de mettre en évidence la formation d'un silicate de cérium. Nous pouvons donc attribuer la seconde bande dans le spectre d'excitation à du cérium présent dans un silicate de cérium.

Pour résumer :

L'étude par spectroscopie de diffusion Raman montre qu'il n'y a pas formation de nanocritaux de silicium et le cérium ne forme pas de CeO_2 dans la matrice d'oxyde. Ce dernier est présent majoritairement sous la forme de Ce^{3+} .

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir plusieurs informations concernant la structure des films minces à différentes températures de recuit. Pour un film non recuit, le cérium est dispersé de manière aléatoire dans la matrice. Avec l'augmentation de la température de recuit, la diffusion des éléments est activée et il y a formation de zones de surconcentration en cérium. A haute température ces zones riches en cérium forment un composé silicaté, dont la signature vibrationnelle est clairement visible pour des films recuits à 1100°C . Le silicate formé est $\text{Ce}_6\text{Si}_4(\text{SiO}_4)_2\text{O}_{13}$.

La luminescence des films minces de SiO_2 dopés au cérium est caractérisée par trois régions :

- A faible concentration et à basse température de recuit, la luminescence est très faible en raison de la présence de défauts qui limitent l'intensité de luminescence.
- Pour des températures de recuit intermédiaires, une activation des ions Ce^{3+} a lieu, conduisant à une augmentation de l'intensité de luminescence.
- Enfin, la formation de clusters, nécessaire à la formation d'un silicate à haute température, conduit à des transferts non radiatifs entre ions Ce^{3+} , d'où une diminution de l'intensité de luminescence.

La mesure du déclin de luminescence du cérium permet de confirmer ce scénario. L'augmentation du temps de déclin dans un premier temps est reliée à la diminution du nombre de défauts dans la matrice. A plus haute température de recuit, la diminution du temps de déclin est reliée à la formation de clusters puis la formation d'un silicate.

Enfin, les mesures d'excitation de photoluminescence montrent que le cérium est sous forme d'ions isolés Ce^{3+} et dans un silicate de cérium à haute température de recuit.

La forte luminescence bleue observée à température ambiante dans ce type de matrice ainsi que le fait que nous n'ayons pas atteint de concentration limite au-delà de laquelle l'ajout de cérium devient délétère à sa luminescence en font un matériau prometteur pour l'optoélectronique.

5.2 Etude de films minces de SiO₂ dopés Ytterbium

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés structurales et de luminescence de films minces de SiO₂ dopés uniquement à l'ytterbium. Pour cela nous avons élaboré trois séries d'échantillons contenant respectivement 1%, 2%, et 4% d'Ytterbium. Pour chaque série, des recuits ont été effectués à 500°C, 700°C, 900°C sous ultravide et à 1100°C sous flux d'azote.

Afin d'obtenir des informations sur l'environnement chimique des ions Yb³⁺, nous avons caractérisé des films minces de SiO₂ dopés Yb par spectroscopie de diffusion Raman. Les résultats sont représentés sur la Figure 5-14 pour deux concentrations en ytterbium. Les échantillons considérés ont été déposés sur substrat de silice afin de s'affranchir de la contribution du substrat de silicium.

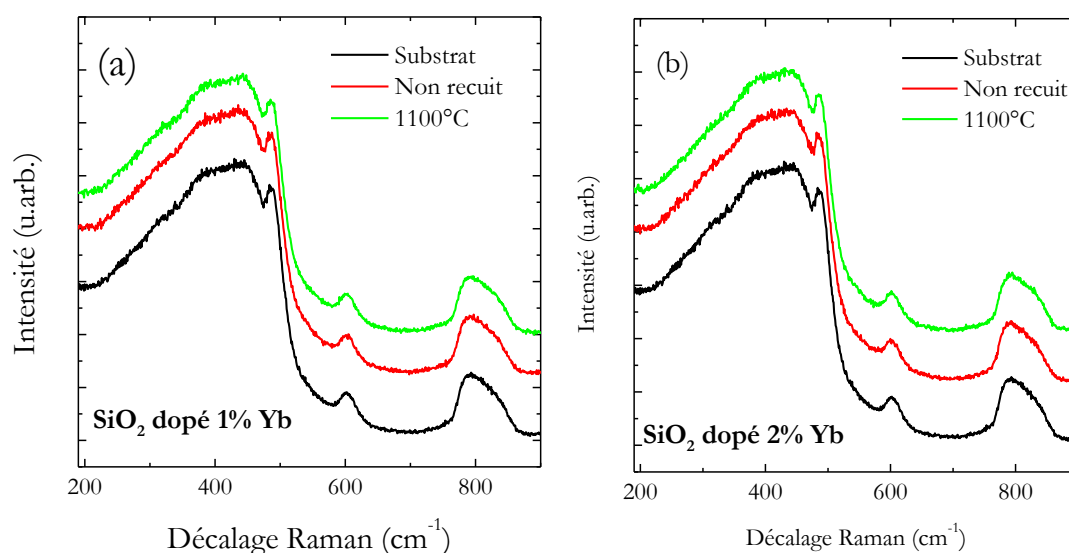


Figure 5-14 Spectres de diffusion Raman de films minces de SiO₂ dopés avec (a) 1% d'Yb et (b) 2% d'Yb, avant et après recuit à 1100°C. Le spectre d'un substrat de silice fondue est représenté pour référence.

Les films minces de SiO₂ dopés avec 1% et 2% d'Yb ont été mesurés avant et après recuit à 1100°C. Dans les deux cas, aucune différence avec le signal provenant du substrat seul n'est visible. Il n'y a pas de contribution entre 510 et 520 cm⁻¹, il n'y a donc pas de dégagement d'un excès de silicium sous forme de nanocristaux. La matrice de SiO₂ ne semble pas modifiée avec l'ajout d'ytterbium, comme dans le cas du dopage au Ce seul. Il n'y a pas de pic à 353 cm⁻¹ non plus, montrant l'absence d'oxyde d'ytterbium Yb₂O₃ dans le film mince [20]. Des résultats similaires sont obtenus pour toutes les concentrations d'ytterbium jusque 4%. Il est possible d'en conclure que pour le domaine de concentrations exploré, l'ytterbium n'est pas présent sous forme d'oxyde. Cependant, nous ne pouvons pas exclure la présence d'un composé mixte tel un silicate d'ytterbium, à l'image du silicate de cérium formé à haute température mais non décelable par spectroscopie Raman. Pour cela, nous avons effectué des mesures complémentaires par spectroscopie d'absorption infrarouge.

La Figure 5-15 représente les spectres d'absorption infrarouge obtenus pour des échantillons dopés avec 2% et 4% d'Yb et recuits à 1100°C.

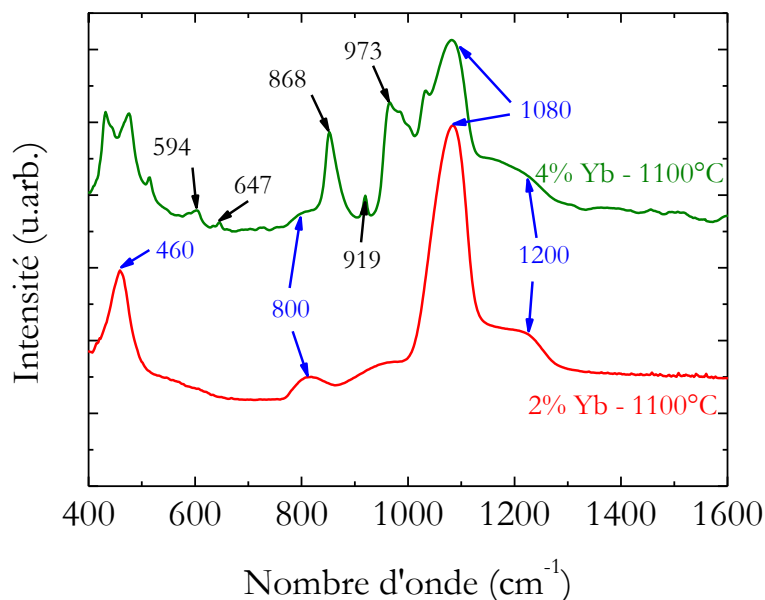


Figure 5-15 Spectres d'absorption infrarouge des films minces de SiO_2 dopés avec 2% et 4% d'Yb et recuits à 1100°C. Les pics associés aux liaisons Si-O-Si sont indiqués en bleu.

En ce qui concerne le film dopé avec 2% d'Yb, seules les composantes de la silice situées à 460 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} sont visibles. Pour l'échantillon dopé avec 4% d'Yb, des contributions supplémentaires sont visibles à 594 cm^{-1} , 647 cm^{-1} , 868 cm^{-1} , 919 cm^{-1} , et 973 cm^{-1} . Afin de comprendre l'origine de ces contributions, nous avons recherché dans la littérature une signature vibrationnelle des silicates d'Ytterbium.

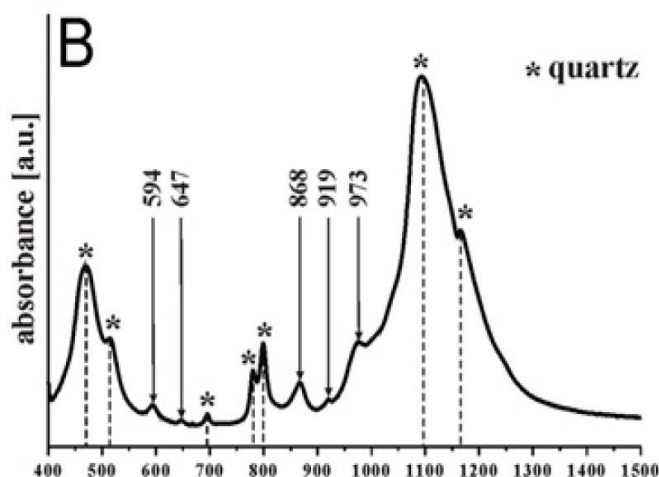
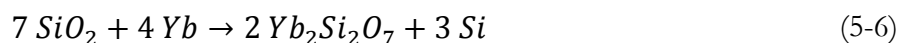


Figure 5-16 Spectre d'absorption infrarouge du composé $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sur substrat de quartz obtenu par Malecka et al. [21]

La Figure 5-16 représente le spectre d'absorption infrarouge d'un échantillon du composé $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ déposé sur substrat de quartz [21]. Les pics mesurés correspondent exactement à ceux

obtenus pour l'échantillon dopé avec 4% d'Yb, ce qui prouve la formation du composé $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dans nos échantillons. Comme dans le cas du cérium, au-delà d'une concentration limite correspondant au seuil de solubilité de l'Ytterbium dans la silice, un silicate est obtenu.

Il peut être intéressant de savoir comment se forme ce composé sachant que l'on part d'ions Yb^{3+} dans une matrice de SiO_2 . Nous pouvons proposer la réaction suivante :



Cette réaction ne peut être équilibrée que si la formation du composé $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ s'accompagne d'un excès de silicium au sein de la matrice. Celui-ci correspond à 75% de la quantité d'Yb incorporée dans le silicate. Cependant, aucun dégagement de silicium n'a pu être mis en évidence par spectroscopie de diffusion Raman. La quantité de silicium dégagée est sans doute insuffisante pour qu'elle puisse donner lieu à la formation de nanoparticules caractérisables par spectroscopie de diffusion Raman.

Finalement, dans les films minces de SiO_2 , les ions Yb ne sont pas présents sous forme d'oxyde et semblent s'insérer sous forme d'ions Yb^{3+} dilués dans la matrice dans le domaine des faibles concentrations (1% à 2% d'Yb). A forte concentration en Yb et à haute température de recuit, nous observons la formation d'un silicate de composition $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Intéressons-nous désormais aux propriétés de luminescence des films minces de SiO_2 dopés Yb, sous une excitation non résonnante à 325 nm, soit 3,81 eV. Comme cette énergie est beaucoup plus importante que l'énergie de transition entre niveaux $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$ qui n'est que de 1,26 eV, on s'attend à ce que l'ytterbium ne soit pas excité dans ce cas.

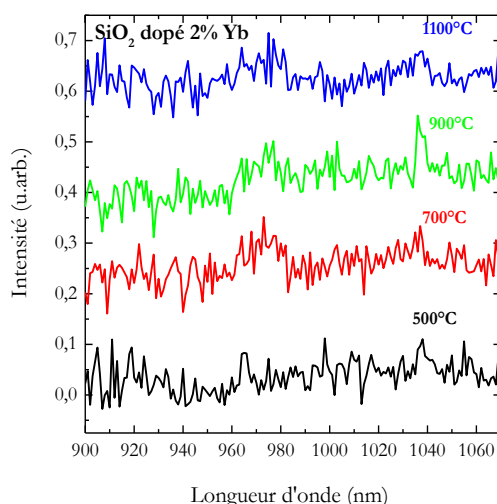


Figure 5-17 Spectres de photoluminescence des échantillons dopés avec 2% d'Yb pour différentes températures de recuit sous excitation non résonnante (325 nm)

La Figure 5-17 représente les spectres de photoluminescence dans l'infrarouge à température ambiante des échantillons dopés avec 2% d'Yb pour toutes les températures de recuit. Dans tous les cas, il n'y a pas de luminescence des ions Yb^{3+} , confirmant l'impossibilité d'exciter l'ytterbium de manière non résonnante dans SiO_2 .

Pour résumer :

Lorsqu'il est inséré dans un oxyde de silicium, l'ytterbium ne forme pas d'oxyde d'ytterbium, et ne provoque pas la formation de nanocristaux de silicium. A hautes températures de recuit, un silicate d'ytterbium de composition $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se forme. L'excitation non résonnante de l'ytterbium à 325 nm n'est pas possible.

5.3 Etude de films minces de SiO_2 co-dopés (Ce,Yb)

Après avoir étudié les propriétés structurales et la luminescence de films minces de SiO_2 dopés soit avec du cérium soit avec de l'ytterbium, intéressons-nous maintenant au système co-dopé cérium-ytterbium. Lorsque ces ions sont insérés séparément dans la matrice, sous une excitation à 325 nm, le cérium donne lieu à une bande de luminescence vers 400 nm, alors qu'aucune luminescence n'est obtenue dans le cas d'un dopage à l'ytterbium seul. Dans le cas du co-dopage cérium-ytterbium, nous allons étudier la possibilité d'une excitation indirecte des ions Yb^{3+} via le Ce^{3+} . Pour cela nous allons en premier lieu étudier les propriétés vibrationnelles des échantillons co-dopés afin de déterminer les phases présentes dans le film.

Dans la suite, les échantillons co-dopés contiennent une concentration fixe en cérium de 2%, mais la valeur du dopage en ytterbium varie entre 1% et 4%.

5.3.1 Caractérisation vibrationnelle

Afin d'obtenir des informations sur l'environnement des ions Ce^{3+} et Yb^{3+} dans la matrice de SiO_2 , nous avons caractérisé deux échantillons co-dopés (2% Ce-2% Yb et 2% Ce-4% Yb) par spectroscopie de diffusion Raman avant et après recuit à 1100°C. Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure 5-18.

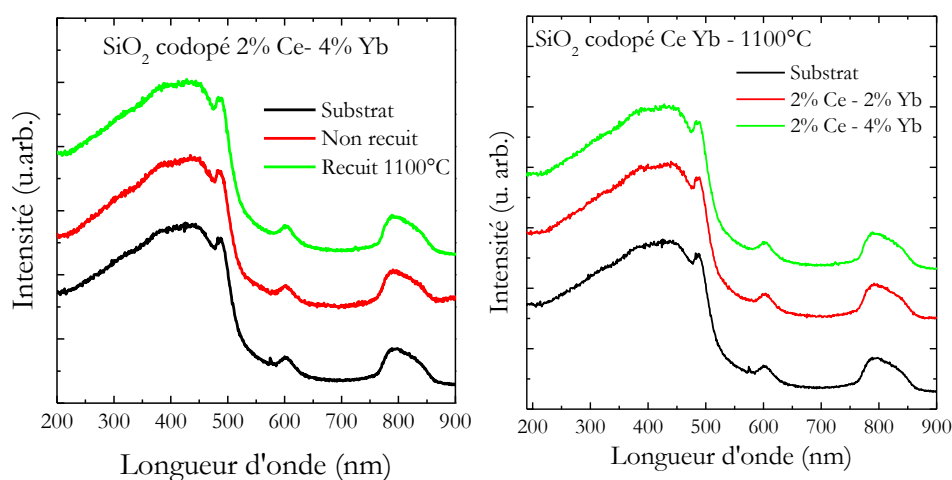


Figure 5-18 Spectres de diffusion Raman (a) pour différentes températures de recuit de l'échantillon co-dopé (2%Ce- 4% Yb) (b) des échantillons co-dopés (2% Ce - 2% Yb) et (2% Ce - 4% Yb) recuits à 1100°C. Les spectres sont comparés à un spectre mesuré sur substrat de silice fondue

Nous n'observons aucune différence entre le spectre du substrat de silice nue et les spectres des échantillons recuits à 1100°C. Comme précédemment, l'absence de pic entre 510 et 520 cm^{-1} montre qu'il n'y a pas de formation de nanocristaux de silicium. La matrice de SiO_2 reste donc stable par rapport à la démixtion, comme attendu. De plus, il n'y a pas de pic à 370 cm^{-1} , caractéristique de la formation de Yb_2O_3 [20], ni de pic à 462 cm^{-1} , caractéristique de la formation de CeO_2 [6]. Cependant, à haute concentration, nous pourrions avoir la formation d'un ou plusieurs composés à base de silicium, oxygène, cérium et ytterbium, comme dans le cas des matrices dopées avec un seul élément. Afin de caractériser la formation éventuelle d'un tel composé, les échantillons co-dopés ont été mesurés par spectroscopie d'absorption infrarouge.

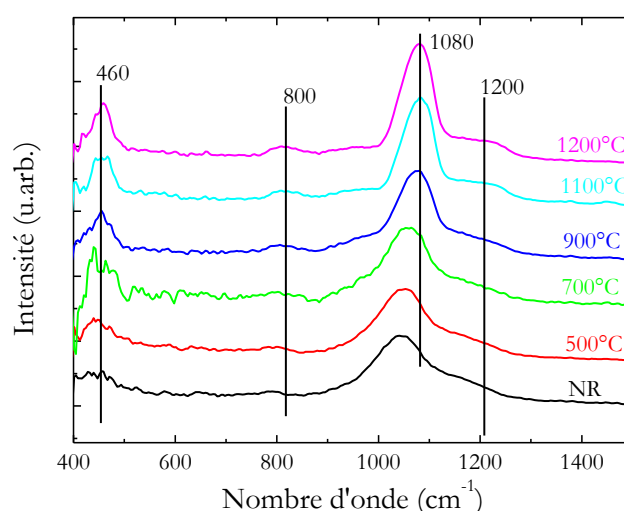


Figure 5-19 Spectre d'absorption infrarouge des échantillons co-dopés (4% Yb- 2%Ce) non recuits et recuits à différentes températures. Les pics caractéristiques des liaisons Si-O-Si sont indiqués en noir.

La Figure 5-19 montre les spectres d'absorption infrarouge des échantillons les plus dopés en cérium et en ytterbium (4% Yb – 2% Ce) pour l'échantillon non recuit et pour différentes températures de recuit. Contrairement aux cas des échantillons dopés avec uniquement du Ce ou de l'Yb, nous n'observons pas de contributions supplémentaires lorsque la température de recuit augmente. Ainsi, il semblerait que la présence de cérium empêche la formation de $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et/ou que la présence d'Yb empêche celle de $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Ces résultats sont inattendus car les dopages avec un seul élément donnent lieu à la formation d'un silicate. Nous ne pouvons cependant pas exclure la formation d'un composé non actif en absorption infrarouge. Des composés à base de cérium, d'oxygène et d'ytterbium ont en effet été identifiés dans la littérature comme par exemple $\text{Ce}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ [21] mais une caractérisation détaillée notamment par spectroscopie d'absorption infrarouge n'a pu être trouvée. Par ailleurs, comme dans le cas des échantillons dopés Ce ou Yb, nous observons un décalage du pic principal vers des valeurs plus élevées lorsque la température de recuit augmente.

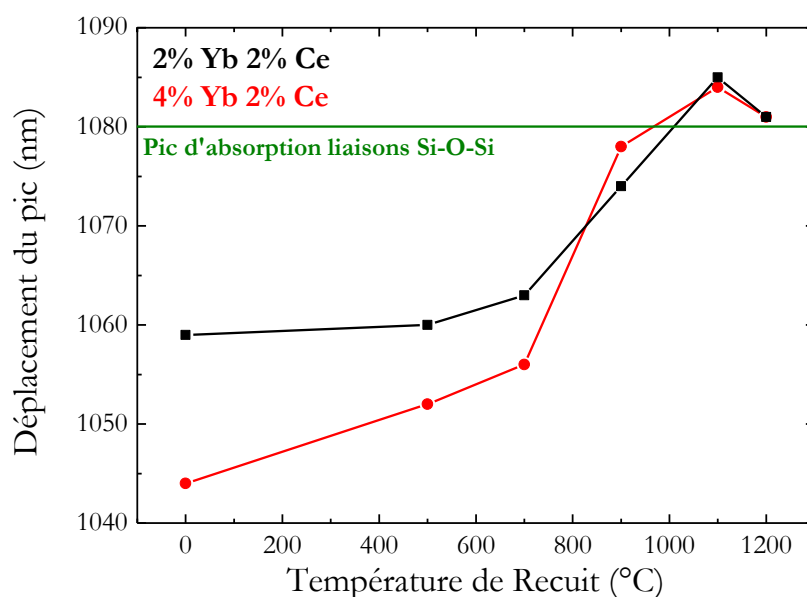


Figure 5-20 Déplacement du pic principal de l'échantillon co-dopé 4%Yb - 2% Ce en fonction de la température de recuit.

Le décalage de ce pic avec l'augmentation de la température de recuit est représenté sur la Figure 5-20. Comme dans le cas des échantillons de SiO₂ dopés Ce, nous pouvons attribuer ce décalage à la présence de cérium ou d'ytterbium en liaison arrière de Si-O-Si. Au fur et à mesure que la température de recuit augmente, la formation d'agrégats riches en Ce et Yb, et/ou la formation d'un composé riche en Ce et Yb va diminuer le nombre de dopants en liaison arrière. Ceci va causer le déplacement du pic vers 1080 cm⁻¹, la position attendue dans le cas de films de SiO₂ non dopés.

Pour conclure, les ions Ce³⁺ et Yb³⁺ sont insérés dans la matrice sous forme d'ions isolés à basses températures de recuit. Pour les fortes températures de recuit, contrairement au cas des systèmes ne contenant qu'un dopant, aucun composé supplémentaire n'a pu être mis en évidence. Cependant, la formation d'un ou plusieurs composés non actifs en infrarouge n'est pas à exclure.

5.3.2 Propriétés optiques : mise en évidence du phénomène d'excitation indirecte de l'ytterbium via le cérium

Afin de mettre en évidence la possibilité d'une excitation indirecte des ions Yb³⁺ par les ions Ce³⁺, les échantillons sont excités à 325 nm, en résonnance avec la bande d'absorption du cérium.

5.3.2.1 Influence de l'incorporation de cérium

La Figure 5-21 compare les spectres de photoluminescence d'un échantillon dopé avec 4% d'Yb et un échantillon co-dopé avec 4% d'Yb et 2% de Ce pour deux températures de recuit, 500°C (Figure 5-21(a)) et 1100°C (Figure 5-21(b)). Ces spectres ont été mesurés à température ambiante.

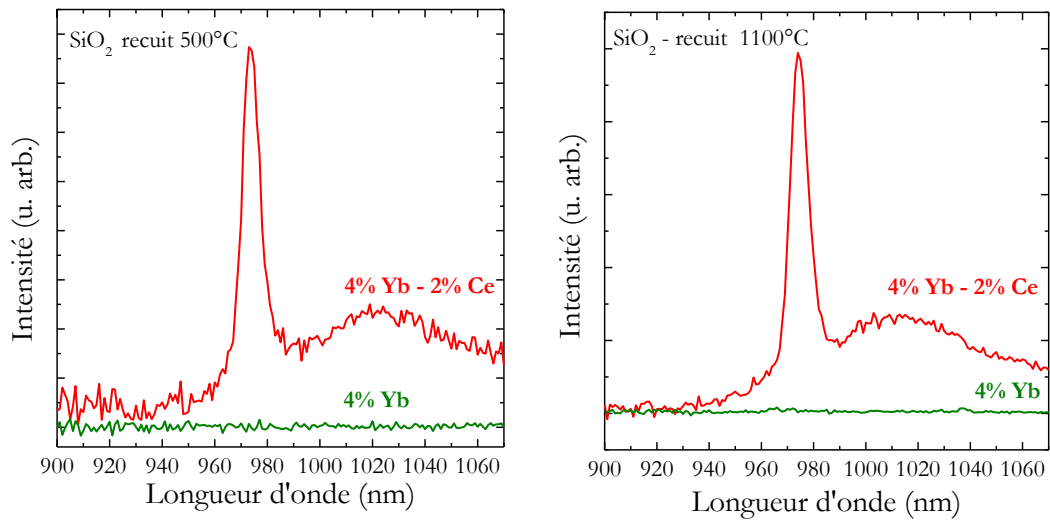


Figure 5-21 Spectres de photoluminescence de films de SiO_2 dopés avec 4%Yb et co-dopés avec 2%Ce-4%Yb après recuit à 500°C (a) et recuit à 1100°C (b).

Pour les deux températures de recuit considérées, c'est-à-dire 500°C et 1100°C, aucune luminescence n'est obtenue entre 900 nm et 1070 nm pour l'échantillon dopé seulement avec de l'Yb. Par contre, l'échantillon co-dopé Ce-Yb présente une signature spectrale caractéristique des ions Yb^{3+} . En effet, on peut remarquer la présence d'un pic intense et fin à 973 nm et d'une bande plus large centrée vers 1020 nm, caractéristiques des transitions des multiplets de l'état $^2\text{F}_{5/2}$ vers les multiplets de l'état $^2\text{F}_{7/2}$. Ces mesures montrent donc clairement la possibilité d'une excitation indirecte des ions Yb^{3+} par les ions Ce^{3+} dans une matrice de SiO_2 .

5.3.2.2 Influence de la température de recuit

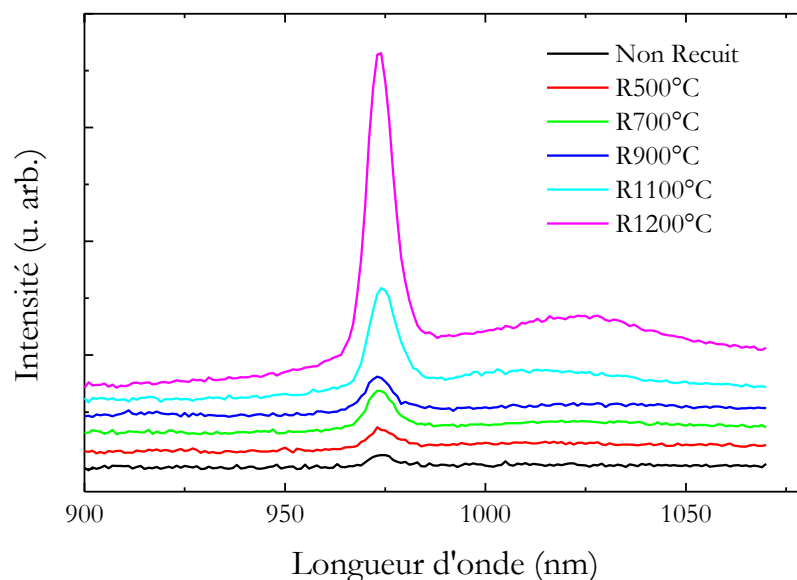


Figure 5-22 Spectres de photoluminescence (mesurés à température ambiante) de l'échantillon co-dopé (4%Yb, 2%Ce) dans le domaine infrarouge

La Figure 5-22 représente l'évolution de la photoluminescence dans le domaine infrarouge de l'échantillon co-dopé (4% Yb – 2% Ce) en fonction de la température de recuit. Les mesures ont été effectuées à température ambiante. L'intensité de luminescence de l'ytterbium croît avec l'augmentation de la température de recuit.

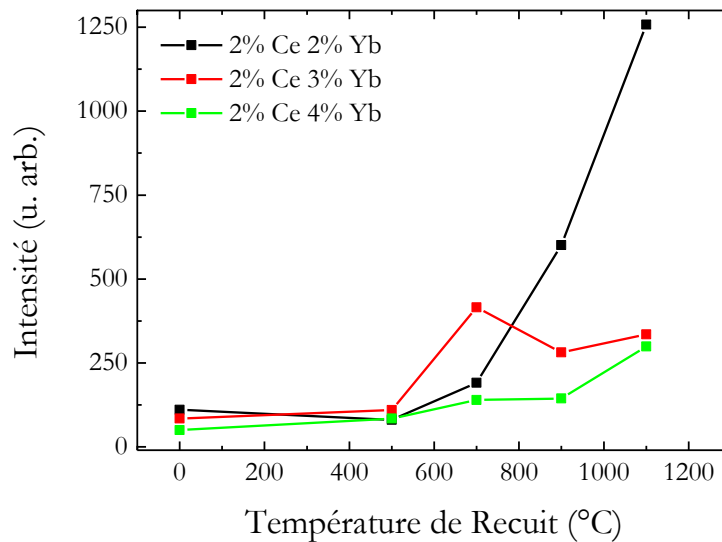


Figure 5-23 Evolution de l'intensité de luminescence de l'Yb en fonction de la température de recuit pour différentes teneurs en ytterbium.

Afin de confirmer cette évolution nous avons considéré l'évolution de l'intensité lumineuse de l'Yb en fonction de la température de recuit, la Figure 5-23 représente l'intensité intégrée de luminescence de l'ytterbium en fonction de la température de recuit pour différentes teneur en ytterbium. L'augmentation de l'intensité de luminescence est confirmée avec l'augmentation de la température de recuit. Cette augmentation de la luminescence de l'ytterbium peut être expliquée de deux manières : soit l'ytterbium devient optiquement actif avec l'augmentation de la température de recuit, soit l'excitation indirecte de l'ytterbium via le cerium est plus efficace à haute température. Pour pouvoir discriminer entre ces deux hypothèses, intéressons-nous maintenant à la luminescence des échantillons dans le domaine du visible, c'est-à-dire à la luminescence provenant du cérium. Si un transfert d'énergie a lieu du Ce^{3+} vers Yb^{3+} , il faut s'attendre à une diminution de l'émission radiative du cérium avec l'augmentation de l'efficacité du transfert vers l'ytterbium, donc avec l'augmentation de la température de recuit.

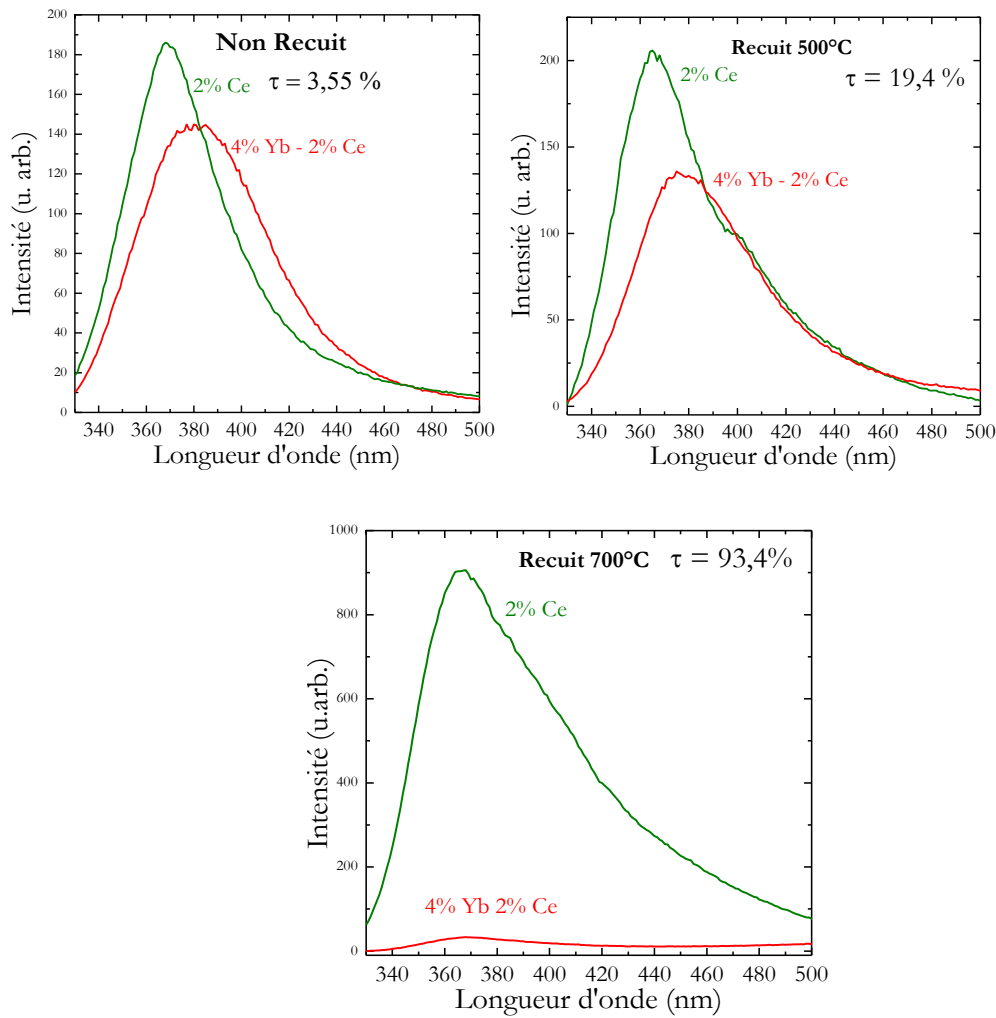


Figure 5-24 Comparaison des spectres de photoluminescence des échantillons co-dopés 4%Yb 2%Ce et dopés 2%Ce pour différentes températures de recuit.

La Figure 5-24 compare l'intensité de PL du cérium pour un échantillon dopé avec 2% de Ce et un échantillon co-dopé avec 2% de Ce et 4% d'Yb. Dans tous les cas, l'intensité de PL est plus faible en présence d'Yb dans la matrice. Plus la température de recuit augmente, plus l'intensité de PL du cérium de l'échantillon co-dopé diminue, jusqu'à être quasi nulle pour un recuit à 700°C. Afin de quantifier ce phénomène, calculons le taux d'efficacité du transfert de luminescence du cérium τ_{transf} défini d'après les intensités intégrées A :

$$\tau_{transf} = \frac{A_{Ce} - A_{Ce+Yb}}{A_{Ce}}$$

Les valeurs du taux de transfert sont reportées sur chaque graphe. Ainsi, plus la température de recuit augmente, plus le cérium semble transférer de manière efficace son énergie à l'ytterbium.

Afin de mieux caractériser le transfert d'énergie, nous avons représenté l'évolution de l'intensité intégrée du cérium et de l'ytterbium en fonction de la température de recuit (Figure 5-25). Lorsque la température de recuit augmente, l'intensité intégrée de la luminescence de Ce^{3+}

diminue et conjointement celle de l' Yb^{3+} augmente. Ceci confirme que le transfert d'énergie est plus efficace à haute température de recuit.

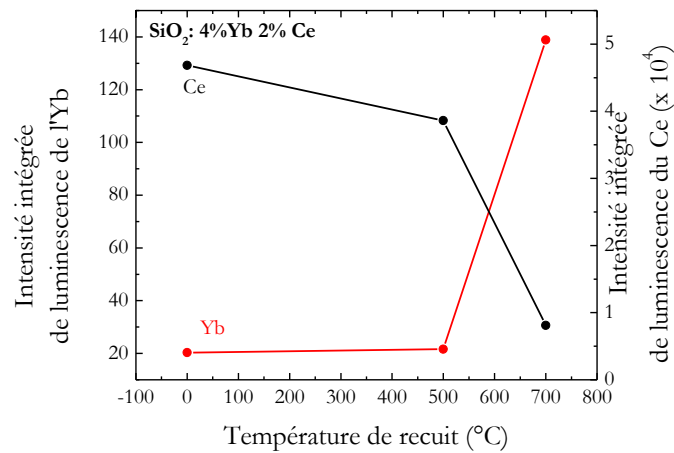


Figure 5-25 Evolution comparée des intensités intégrées du Ce^{3+} et de l' Yb^{3+} en fonction de la température de recuit

5.3.2.3 Influence de la concentration en cérium

Dans la suite, nous allons considérer les échantillons recuits à 500°C . La Figure 5-26(a) montre les spectres de photoluminescence dans le domaine visible et dans le domaine infrarouge de films minces de SiO_2 co-dopés (Ce,Yb) avec différentes concentrations en Yb. Lorsque celle-ci augmente, l'intensité de luminescence de l'Yb augmente lorsque simultanément l'intensité du cérium diminue. Ceci peut être caractérisé si l'on considère l'évolution des intensités intégrées de luminescence (Figure 5-26(b)).

Cette évolution comporte deux phases :

- (I) Lorsque la concentration en ytterbium est inférieure à 3%, l'intensité intégrée du cérium diminue pendant que l'intensité intégrée de l'ytterbium augmente. C'est une indication supplémentaire de la présence d'un transfert d'énergie du cérium vers l'ytterbium.
- (II) Pour des concentrations en ytterbium supérieures à 3%, l'intensité de luminescence de l' Yb^{3+} tout comme celle du Ce^{3+} diminue. Cette diminution simultanée peut être attribuée à un effet de « quenching » dû à une quantité de dopants trop importante dans la matrice.

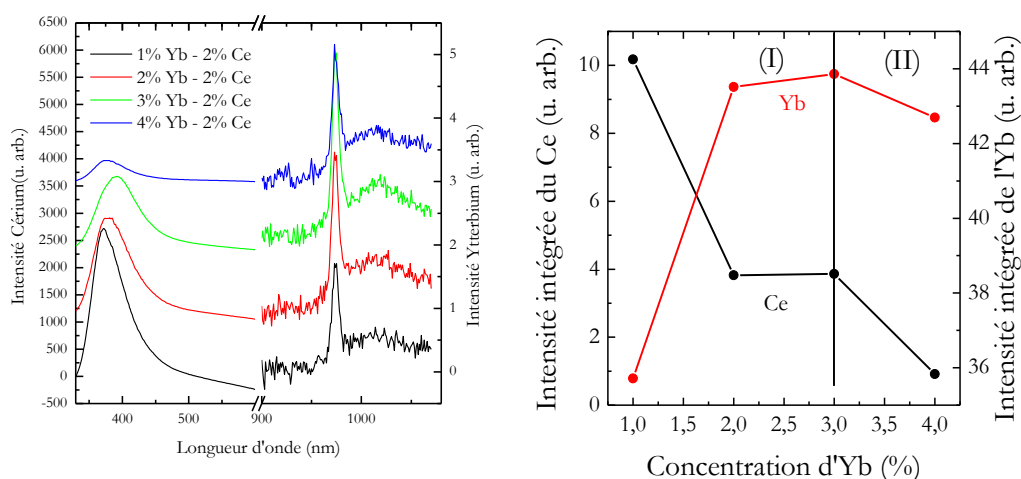


Figure 5-26 (a) Spectres de photoluminescence (mesurés à température ambiante) de films minces de SiO₂ co-dopés (Ce, Yb) et recuits à 500°C, mesurés dans le visible et l'IR . (b) Evolution des intensités intégrées de luminescence du Ce³⁺ (en noir) et de l'Yb³⁺ (en rouge) en fonction de la concentration d'Yb pour une température de recuit de 500°C.

Afin d'obtenir des preuves supplémentaires d'un transfert d'énergie des ions Ce³⁺ vers les ions d'Yb³⁺, nous allons mesurer le temps de déclin de la luminescence des ions Ce³⁺. Si un transfert d'énergie a lieu entre ions Ce³⁺ (donneurs) et ions Yb³⁺ (accepteurs), il faut s'attendre à une diminution du temps de déclin du cérium lorsque la concentration en Yb augmente.

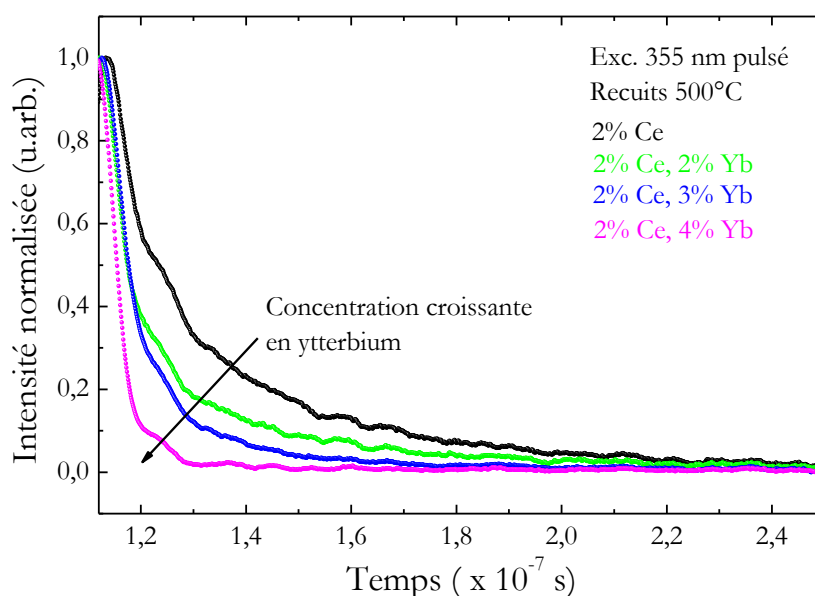


Figure 5-27 Déclins de luminescence mesurés sur les échantillons recuit à 500°C avec une concentration de Ce fixée à 2% et une concentration d'Yb variant entre 2 et 4%.

La Figure 5-27 représente les déclins de luminescence du Ce³⁺ dans SiO₂ dans le cas d'un échantillon dopé avec uniquement du Ce et dans le cas d'échantillons co-dopés avec des concentrations en Yb variant de 2% à 4%. Seuls les échantillons recuits à 500°C ont été

considérés ici, mais des évolutions similaires ont été constatées pour d'autres températures de recuit.

A concentration en cérium fixée, lorsque la concentration en ytterbium augmente, le temps de déclin de luminescence du cérium diminue. Ceci confirme une fois de plus la présence d'un transfert d'énergie des ions Ce^{3+} vers les ions Yb^{3+} .

5.3.2.4 Spectroscopie d'excitation de photoluminescence

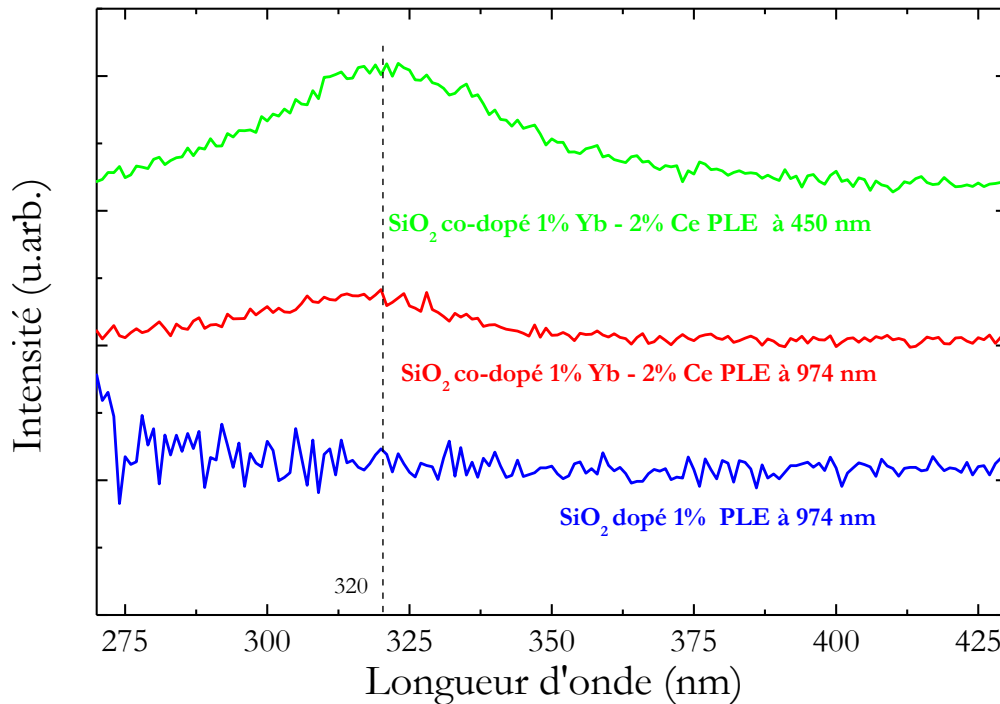


Figure 5-28 Spectres d'excitation de photoluminescence de l'échantillon co-dopé 1%Yb 2%Ce (détection à 450 et à 974 nm) et de l'échantillon dopé 1%Yb (détection à 974 nm).

La Figure 5-28 représente les spectres d'excitation de photoluminescence pour des échantillons de SiO_2 co-dopés (1% Yb – 2% Ce) et d'un échantillon dopé 1% Yb, recuits à 900°C . La longueur d'onde de détection est fixée à 974 nm pour l'échantillon dopé uniquement à l'Yb, et pour l'échantillon co-dopé, la détection est faite à 450 nm et à 974 nm. La longueur d'onde excitatrice varie entre 275 et 425 nm.

Dans le cas de l'échantillon co-dopé, et pour une détection à 450 nm, correspondant à la luminescence du cérium, nous observons un pic très large, centré à 320 nm. Ce pic est caractéristique de l'excitation de la bande $5d$ des ions Ce^{3+} à partir du niveau fondamental $^2\text{F}_{5/2}$.

Si la détection est fixée à 974 nm, correspondant à la luminescence de l'ytterbium, nous observons également la présence d'une bande située à 320 nm, identique à celle présente dans le spectre d'excitation du cérium. Ceci montre que les ions Ce^{3+} jouent un rôle dans l'excitation des ions Yb^{3+} . Afin de confirmer l'existence de ce couplage, le spectre d'excitation de l'échantillon dopé uniquement à l'ytterbium est également mesuré, toujours avec la détection fixée à 974 nm.

Cette fois, nous n'observons pas de bande à 320 nm, ce qui confirme bien l'excitation indirecte des ions Yb^{3+} par les ions Ce^{3+} .

Pour résumer :

Insérés conjointement, le cérium et l'ytterbium ne forment pas d'oxydes dans la matrice de SiO_2 . Nous n'observons pas la formation d'un composé à base de Ce, Yb, Si, et O, mais nous ne pouvons définitivement exclure cette possibilité.

En présence de cérium, l'excitation indirecte de l'ytterbium par un rayonnement à 325 nm devient possible. L'excitation de l'ytterbium devient plus efficace avec l'augmentation de la température de recuit, et parallèlement, l'intensité de luminescence du cérium diminue. Nous montrons que l'excitation indirecte de l'ytterbium via le cérium est possible dans SiO_2 . Le transfert d'énergie devient plus efficace lorsque la température de recuit augmente.

Cette évolution simultanée est également observée avec l'augmentation de la concentration en ytterbium. L'évolution conjointe des intensités de luminescence intégrées du cérium et de l'ytterbium, l'évolution des temps de déclin du cérium lorsque la concentration en ytterbium augmente ainsi que les mesures d'excitation de photoluminescence mettent clairement en évidence un transfert d'énergie entre ions Ce^{3+} et Yb^{3+} .

5.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés de films minces de SiO_2 dopés à l'aide de plusieurs terres rares.

Lorsque du cérium est inséré dans la matrice, une luminescence intense dans le domaine violet-bleu est obtenue sous excitation UV. Pour des températures de recuit faibles, le cérium est en liaison arrière des liaisons Si-O-Si, et avec l'augmentation de la température de recuit, le cérium a tendance à se mettre sous forme de clusters. A plus haute température, un silicate de cérium de composition $\text{Ce}_6\text{Si}_4(\text{SiO}_4)_2\text{O}_{13}$ se forme.

A faible concentration et à basse température de recuit, la présence de défauts limite la luminescence du cérium. Pour des températures de recuit intermédiaires, l'activation des ions Ce^{3+} conduit à une forte augmentation de leur intensité lumineuse. Ceci pourrait être relié à la diminution du nombre de défauts dans l'oxyde, comme le montre l'augmentation du temps de déclin de luminescence pour cette étape. Enfin, à haute température de recuit, la formation d'agrégats riches en cérium, précurseurs du silicate, conduit à des transferts non radiatifs entre ions Ce^{3+} , d'où une diminution de l'intensité de luminescence. La diminution du temps de déclin de luminescence du cérium vient appuyer cette hypothèse.

Enfin, l'excitation de photoluminescence confirme que le cérium est sous forme d'ions Ce^{3+} isolés à basse température de recuit, et sous forme de silicates à haute température.

En ce qui concerne le dopage à l'ytterbium, nous avons vu qu'également à basses concentrations il est dispersé sous forme d'ions isolés dans la matrice, mais qu'à hautes températures de recuit et à forte concentration il se forme un silicate de formule $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. L'excitation indirecte de l'ytterbium n'est pas possible lorsqu'il est inséré seul dans SiO_2 .

Dans le cas d'un co-dopage au cérium et à l'ytterbium, à haute température de recuit, nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'un composé silicaté par spectroscopie infrarouge.

L'excitation indirecte de l'ytterbium à 325 nm est possible en présence de cérium. Lorsque la température de recuit ou la concentration en ytterbium augmente, l'intensité de luminescence de l'ytterbium augmente, et conjointement, l'intensité de luminescence du cérium diminue. Ces évolutions simultanées des intensités de luminescence, la diminution du temps de déclin du cérium avec l'augmentation de la concentration en ytterbium et les mesures d'excitation de photoluminescence mettent clairement en évidence l'existence d'un transfert d'énergie des ions Ce^{3+} vers les ions Yb^{3+} .

5.5 Bibliographie

- [1] A. Polman, *Journal of Applied Physics* 82, 1 (1997).
- [2] A. Polman, G. N. van den Hoven, J. S. Custer, J. H. Shin, R. Serna, and P. F. A. Alkemade, *Journal of Applied Physics* 77, 1256 (1995).
- [3] E. Steveler, *Etude Des Mécanismes De Photoluminescence Dans Les Nitrures Et Oxydes De Silicium Dopés Aux Terres Rares (Er, Nd)*, Université de Lorraine, 2012.
- [4] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang, and F. Weng, *Journal of Applied Physics* 104, 116105 (2008).
- [5] A. J. Kenyon, *Progress in Quantum Electronics* 26, 225 (2002).
- [6] I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, and P. Colomban, *Solid State Ionics* 149, 99 (2002).
- [7] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4, 689 (1986).
- [8] S.-Y. Lin, *Journal of Applied Physics* 82, 5976 (1997).
- [9] H. Z. Song, X. M. Bao, N. S. Li, and X. L. Wu, *Applied Physics Letters* 72, 356 (1998).
- [10] M. Goshtasbi Rad, M. Göthelid, G. Le Lay, and U. O. Karlsson, *Surface Science* 558, 49 (2004).
- [11] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd Edition, Édition : 82 (CRC Press, Boca Raton, 2001).
- [12] E. H. P. Cordfunke and R. J. M. Konings, *Thermochimica Acta* 375, 65 (2001).
- [13] S. V. Meschel and O. J. Kleppa, *Journal of Alloys and Compounds* 220, 88 (1995).
- [14] L. Kępiński, M. Wolcyrz, and M. Marchewka, *Journal of Solid State Chemistry* 168, 110 (2002).
- [15] J. Li, O. Zalloum, T. Roschuk, C. Heng, J. Wojcik, and P. Mascher, *Applied Physics Letters* 94, 011112 (2009).
- [16] N. Chiodini, M. Fasoli, M. Martini, E. Rosetta, G. Spinolo, A. Vedda, M. Nikl, N. Solovieva, A. Baraldi, and R. Capelletti, *Applied Physics Letters* 81, 4374 (2002).
- [17] A. Vedda, A. Baraldi, C. Canevali, R. Capelletti, N. Chiodini, R. Francini, M. Martini, F. Morazzoni, M. Nikl, R. Scotti, and G. Spinolo, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 486, 259 (2002).
- [18] R. Reisfeld, A. Patra, G. Panczer, and M. Gaft, *Optical Materials* 13, 81 (1999).
- [19] P. G. Kik, M. L. Brongersma, and A. Polman, *Applied Physics Letters* 76, 2325 (2000).
- [20] Y. Zheng, Q. Lü, J. Wang, G. Zhang, Y. Gao, and Z. Liu, *Optics & Laser Technology* 63, 39 (2014).
- [21] M. A. Małecka and L. Kępiński, *Journal of Solid State Chemistry* 192, 221 (2012).

Conclusion Générale

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés structurales et optiques de films minces d'oxyde de Si (SiO_x , $0 < x < 2$) dopés cérium ou co-dopés Cérium-Ytterbium. Dans une première partie, nous nous sommes intéressés au cas de films minces de SiO dopés cérium. Dans ce cas, nous avons montré que le Ce avait pour effet d'accélérer la démixtion entre le Si et SiO_2 . Ceci résulte de la perturbation de la matrice d'oxyde par le Ce à haute température. Seule une luminescence est observée pour des films recuits à 1100°C . Les mesures d'excitation de photoluminescence ont permis de mieux comprendre l'origine de la luminescence. Celle-ci a été attribuée d'une part à des ions Ce^{3+} isolés dans la matrice et d'autre part à la formation d'un silicate de Cérium de composition $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. L'exposition de films minces de SiO dopés Ce à un faisceau laser focalisé a conduit à une modification locale de la microstructure. Le faisceau laser focalisé produit une élévation de température qui est suffisante pour provoquer localement une démixtion. Un tel effet n'a pu être observé dans le cas de films de SiO non dopés montrant ainsi la forte influence du Ce sur les propriétés physico-chimiques de la matrice. Dans une seconde partie, nous avons exploré les propriétés des films minces de $\text{SiO}_{1.5}$ contenant à la fois du cérium et des nanocristaux de silicium. Dans ce cas, nous avons observé de la luminescence provenant à la fois du cérium et des nanocristaux de silicium. L'intensité de luminescence du Ce atteint un minimum pour une température de recuit de 900°C et ce, quelle que soit la concentration en Ce dans les films. Les analyses structurales ont permis de mettre en évidence à cette température la formation d'agrégats amorphes, riches en cérium et en silicium. Ces derniers ont permis d'expliquer la quasi-extinction de la luminescence observée à 900°C . Pour des températures de recuit plus élevées, une séparation de phase est observée à l'échelle nanométrique entre nanocristaux de Si purs et agrégats riches en Ce. Ces derniers correspondent probablement à un silicate de Cérium. Nous avons ensuite étudié l'évolution conjointe de la luminescence du Ce et des nanocristaux de Si en fonction de la concentration de Ce. Lorsque la concentration en Ce dans le film croît, la luminescence du Ce croît et simultanément la luminescence des nanocristaux de Si décroît. Dans le même temps, le temps de déclin de la luminescence des nanocristaux diminue lorsque la teneur en Ce augmente. Ces résultats semblaient à priori indiquer un possible transfert d'énergie entre nanocristaux de Si et ions Ce^{3+} . Cependant, les mesures d'excitation de photoluminescence ont révélé que le Ce était principalement excité de façon directe sans influence significative des nanocristaux de Si, infirmant donc l'hypothèse d'un transfert d'énergie entre nc-Si et ions Ce^{3+} .

Enfin, la dernière partie de ce travail a été consacrée à l'étude des films de SiO_2 dopés au cérium puis co-dopés à la fois au cérium et à l'ytterbium. Dans le cas des films dopés Ce, nous avons mis en évidence deux régimes avec l'augmentation de la température de recuit : dans un premier temps, à faible température de recuit, le Ce est dispersé aléatoirement dans la matrice sous forme d'ions Ce^{3+} isolés. Dans un deuxième temps, lorsque la température de recuit

augmente, la formation de clusters de Ce a lieu. Finalement, à haute température ($\sim 1100^\circ\text{C}$) nous avons observé la formation d'un silicate de cérium de composition identique à celui déjà identifié dans des films minces de SiO dopés Ce. Nous avons ensuite étudié la luminescence de films minces de SiO_2 dopés Ce. Celle-ci augmente d'abord avec la température de recuit en raison de l'activation des ions Ce^{3+} et de la réduction du nombre de défauts ponctuels dans la matrice. Puis, la luminescence diminue une fois que des clusters de Ce se sont formés. Les mesures d'excitation de photoluminescence ont mis en évidence deux structures. La première, qui n'est observée qu'aux basses températures de recuit, peut être attribuée à l'excitation des ions Ce^{3+} isolés. La seconde observée à haute température est liée à l'excitation du Ce présent dans le silicate de cérium. Dans le cas de films de SiO_2 co-dopés (Ce,Yb), nous avons montré que l'Yb ne pouvait être excité à 325 nm qu'en présence de Ce. Cet effet est d'autant plus marqué que la concentration en Yb et la température de recuit sont élevées. Par ailleurs, la diminution du temps de déclin du Ce avec l'augmentation de la concentration en Yb semble indiquer un transfert d'énergie entre ions Ce^{3+} et ions Yb^{3+} . Ceci est confirmé par des mesures d'excitation de photoluminescence qui mettent en évidence une modification du spectre d'excitation de l'Yb en présence de Ce. Le couple (Ce, Yb) semble donc être un bon candidat pour réaliser la conversion photonique.

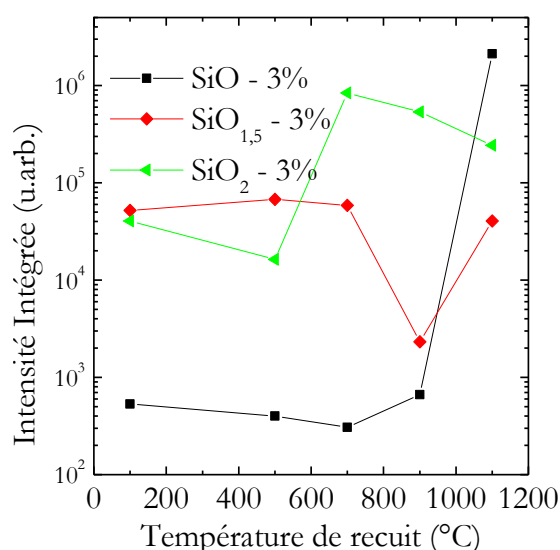


Figure 29 Comparaison de l'évolution de l'intensité intégrée de luminescence pour des films minces d'oxydes de silicium recuits à 1100°C et dopés avec 3% de cérium, contenant plusieurs excès de silicium différents.

Nous pouvons maintenant comparer l'intensité de luminescence pour des films minces d'oxyde de Si (SiO_x) dans lesquels seuls l'excès de Si varie à concentration de Ce fixée. La figure 1 ci-dessus compare les intensités intégrées de luminescence pour des films minces de SiO_x recuits à 1100°C et dopés avec 3% de Ce. Pour les recuits intermédiaires à 700°C et 900°C , l'intensité de luminescence dans SiO_2 est beaucoup plus élevée que celle observée dans le cas des deux autres matrices. SiO_2 est donc la matrice la plus favorable pour l'émission du cérium dans ce domaine de température. En ce qui concerne le recuit à 1100°C , nous observons la plus faible émission pour des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$. A cette température, la formation de nanocristaux de Si est généralement observée. Celle-ci apparaît donc délétère pour l'émission du Cérium. L'intensité de

luminescence est plus grande dans le cas de films de SiO_2 et est très forte dans le cas de films de SiO . SiO étant moins stable que SiO_2 , la diffusion du cérium et de l'excès de silicium est plus aisée que dans SiO_2 , et donc le silicate de cérium se forme plus facilement. Cela montre également que la luminescence à haute température est liée à la présence du silicate de Cérium.

Ce travail de thèse offre de nombreuses perspectives données ci-dessous.

L'effet de recuit laser discuté au chapitre 3 pourrait être utilisé pour former localement des nanocristaux de Si. Par un processus de lithographie, il est en effet possible d'imprimer un masque sur la surface d'un film de SiO dopé Ce afin d'imposer une taille et/ou une distance entre les zones soumises à l'exposition laser. On peut ainsi imaginer la formation d'un réseau 1D de fils qui pourraient servir potentiellement de guide d'ondes (fig. 1(a)). En effet, la zone éclairée dans laquelle la démixtion a eu lieu présente un indice plus élevé que les régions non éclairées en raison de la présence de Si pur. On peut également concevoir un réseau 2D de zones éclairées (fig. 1(b)) ce qui permettrait de contrôler précisément la position des nanocristaux de Si. Ces derniers pourraient ensuite être caractérisés en faisant une cartographie Raman et/ou une cartographie de photoluminescence.

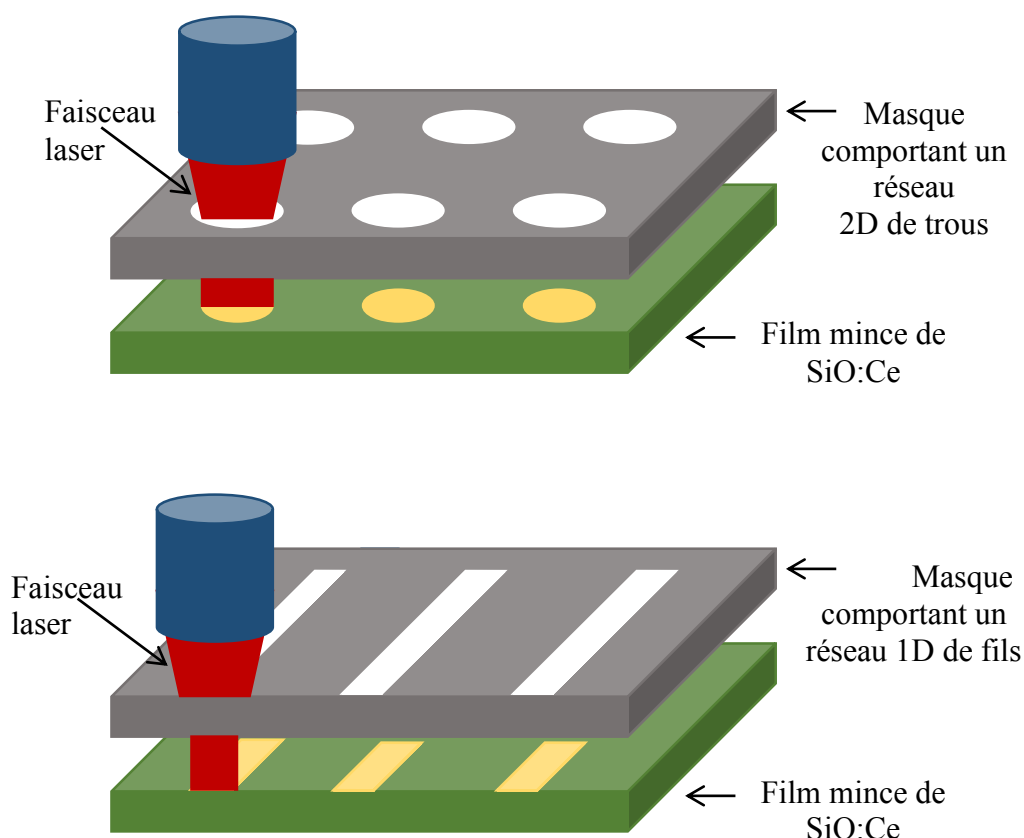


Figure 30 Représentation schématique de nanostructuration sous faisceau laser (a) zones ponctuelles (b) nanofils.

Nous avons observé une séparation de phase entre nanocristaux de Si pur et agrégats riches en Ce dans des films minces de $\text{SiO}_{1.5}$ dopés Ce recuits à des températures supérieures à 980°C (chapitre 4). Celle-ci n'est pas encore bien comprise. Il s'agira ici d'identifier le (ou les) paramètres physiques à l'origine de la séparation de phase. Nous proposons ici d'utiliser des

simulations numériques de type Monte-Carlo (ou KMC, *Kinetic Monte Carlo*) pour répondre à cette question. Dans un premier temps, la démixtion devra être simulée dans le cas d'un film de $\text{SiO}_{1.5}$ non dopé, ceci afin de déterminer les conditions permettant de former des agrégats de Si. Dans un deuxième temps, il s'agira d'étudier l'influence du Ce sur la démixtion et sur la possibilité de former des agrégats riches en Ce.

Dans ce travail, les caractérisations structurales par microscopie électronique en transmission à balayage et/ou par sonde atomique tomographique ont principalement concerné les films minces de $\text{SiO}_{1.5}$ dopés Ce. On pourra également envisager d'utiliser ces techniques pour étudier la microstructure de films minces de SiO et SiO_2 dopés Ce. Ces études devraient permettre de confirmer les scénarii envisagés pour expliquer l'évolution de la luminescence en fonction de la température de recuit. Nous espérons pouvoir caractériser la présence de silicate de cérium dans ces films. Nos caractérisations ont mis en évidence une forte luminescence du Cérium dans le bleu-violet visible à l'œil nu à température ambiante. Ce résultat est extrêmement prometteur car il pourrait permettre de développer une diode bleue en filière Si. Il faudra dans un premier temps développer un procédé permettant de fabriquer une diode électroluminescente. Il est possible qu'une matrice de SiO_x ne soit pas bien adaptée car sa conductivité est faible. On pourrait alors imaginer de remplacer celle-ci par une matrice de SiN_x possédant une meilleure conductivité. L'étude des propriétés optiques de films de SiN_x dopés Ce s'avèrerait donc nécessaire. Une fois la matrice optimisée, des mesures d'électroluminescence pourront être réalisées afin de tester l'efficacité de l'émission optique sous excitation électrique.

Enfin, nous avons mis en évidence un transfert d'énergie entre ions Ce^{3+} et ions Yb^{3+} dans une matrice de SiO_2 (chapitre 5). Le couple (Ce, Yb) peut donc permettre de réaliser la conversion photonique d'un photon UV en deux photons IR. Il serait donc intéressant de déposer un film de SiO_2 co-dopé (Ce, Yb) directement sur une cellule solaire à base de Si. Ceci permettrait de tester l'effet de cette couche sur le rendement d'une telle cellule.

Bibliographie générale

1. Alben, R., D. Weaire, J. E. Smith, et M. H. Brodsky. 1975. « Vibrational properties of amorphous Si and Ge ». *Physical Review B* 11 (6): 2271-96. doi:[10.1103/PhysRevB.11.2271](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.2271).
2. Allongue, Philippe, Catherine Henry de Villeneuve, Sylvie Morin, Rabah Boukherroub, et Danial D. M. Wayner. 2000. « The preparation of flat H-Si(111) surfaces in 40% NH₄F revisited ». *Electrochimica Acta* 45 (28): 4591-98. doi:[10.1016/S0013-4686\(00\)00610-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00610-1).
3. Allred, A. L. 1961. « Electronegativity values from thermochemical data ». *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 17 (3-4): 215-21. doi:[10.1016/0022-1902\(61\)80142-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80142-5).
4. Auzel, François. 2004. « Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids ». *Chemical Reviews* 104 (1): 139-74. doi:[10.1021/cr020357g](https://doi.org/10.1021/cr020357g).
5. Balkanski, M., R. F. Wallis, et E. Haro. 1983. « Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon ». *Physical Review B* 28 (4): 1928-34. doi:[10.1103/PhysRevB.28.1928](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1928).
6. Bêche, Eric, Patrice Charvin, Danielle Perarnau, Stéphane Abanades, et Gilles Flamant. 2008. « Ce 3d XPS Investigation of Cerium Oxides and Mixed Cerium Oxide (Ce_xTi_yO_z) ». *Surface and Interface Analysis* 40 (3-4): 264-67. doi:[10.1002/sia.2686](https://doi.org/10.1002/sia.2686).
7. Berberan-Santos, M. N., E. N. Bodunov, et B. Valeur. 2005. « Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions 1. Kohlrausch decay function (stretched exponential) ». *Chemical Physics* 315 (1-2): 171-82. doi:[10.1016/j.chemphys.2005.04.006](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.04.006).
8. Blasse, G., et A. Bril. 1967. « Investigation of Some Ce³⁺-Activated Phosphors ». *The Journal of Chemical Physics* 47 (12): 5139-45. doi:[10.1063/1.1701771](https://doi.org/10.1063/1.1701771).
9. Blasse, G., et B. C. Grabmaier. 1994. *Luminescent Materials*. Berlin ; New York: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K.
10. Brunner, F., G. J. Spühler, J. Aus der Au, L. Krainer, F. Morier-Genoud, R. Paschotta, N. Lichtenstein, et al. 2000. « Diode-pumped femtosecond Yb:KGd(WO₄)₂ laser with 1.1-W average power ». *Optics Letters* 25 (15): 1119-21. doi:[10.1364/OL.25.001119](https://doi.org/10.1364/OL.25.001119).
11. Bsiesy, A., J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui, et G. Bomchil. 1991. « Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers ». *Surface Science* 254 (1-3): 195-200. doi:[10.1016/0039-6028\(91\)90652-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90652-9).
12. Campbell, I. H., et P. M. Fauchet. 1986. « The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors ». *Solid State Communications* 58 (10): 739-41. doi:[10.1016/0038-1098\(86\)90513-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90513-2).
13. Canham, L. T. 1990. « Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers ». *Applied Physics Letters* 57 (10): 1046-48. doi:[10.1063/1.103561](https://doi.org/10.1063/1.103561).
14. Chen, Daqin, Yuansheng Wang, Yunlong Yu, Ping Huang, et Fangyi Weng. 2008. « Quantum cutting downconversion by cooperative energy transfer from Ce³⁺ to Yb³⁺ in borate glasses ». *Journal of Applied Physics* 104 (11): 116105. doi:[10.1063/1.3040005](https://doi.org/10.1063/1.3040005).

15. Chen, JinDeng, Hai Guo, ZhengQuan Li, Hao Zhang, et YiXi Zhuang. 2010. « Near-infrared quantum cutting in Ce^{3+} , Yb^{3+} co-doped YBO_3 phosphors by cooperative energy transfer ». *Optical Materials* 32 (9): 998-1001. doi:[10.1016/j.optmat.2010.01.040](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.01.040).
16. Chen, X. P., X. Y. Huang, et Q. Y. Zhang. 2009. « Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}$, Yb^{3+} phosphor ». *Journal of Applied Physics* 106 (6): 063518. doi:[10.1063/1.3224906](https://doi.org/10.1063/1.3224906).
17. Chiodini, N., M. Fasoli, M. Martini, E. Rosetta, G. Spinolo, A. Vedda, M. Nikl, N. Solovieva, A. Baraldi, et R. Capelletti. 2002. « High-efficiency $\text{SiO}_2:\text{Ce}^{3+}$ glass scintillators ». *Applied Physics Letters* 81 (23): 4374-76. doi:[10.1063/1.1524294](https://doi.org/10.1063/1.1524294).
18. Choi, Won Chel, Ho Nyung Lee, Eun Kyu Kim, Yong Kim, Chong-Yun Park, Hong Seung Kim, et Jeong Yong Lee. 1999. « Violet/blue light-emitting cerium silicates ». *Applied Physics Letters* 75 (16): 2389-91. doi:[10.1063/1.125023](https://doi.org/10.1063/1.125023).
19. Cordfunke, E. H. P., et R. J. M. Konings. 2001. « The enthalpies of formation of lanthanide compounds: III. $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{cr})$ ». *Thermochimica Acta* 375 (1-2): 65-79. doi:[10.1016/S0040-6031\(01\)00510-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00510-X).
20. Dean, P. J., J. R. Haynes, et W. F. Flood. 1967. « New Radiative Recombination Processes Involving Neutral Donors and Acceptors in Silicon and Germanium ». *Physical Review* 161 (3): 711-29. doi:[10.1103/PhysRev.161.711](https://doi.org/10.1103/PhysRev.161.711).
21. Debieu, O., D. Bréard, A. Podhorodecki, G. Zatoryb, J. Misiewicz, C. Labbé, J. Cardin, et F. Gourbilleau. 2010. « Effect of annealing and Nd concentration on the photoluminescence of Nd^{3+} ions coupled with silicon nanoparticles ». *Journal of Applied Physics* 108 (11): 113114. doi:[10.1063/1.3510521](https://doi.org/10.1063/1.3510521).
22. Dejneka, Matthew J., Alexander Streltsov, Santana Pal, Anthony G. Frutos, Christy L. Powell, Kevin Yost, Po Ki Yuen, Uwe Müller, et Joydeep Lahiri. 2014. « Rare Earth-Doped Glass Microbarcodes ». Consulté le septembre 4. <http://www.pnas.org>.
23. Delerue, C., G. Allan, et M. Lannoo. 1993. « Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon ». *Physical Review B* 48 (15): 11024-36. doi:[10.1103/PhysRevB.48.11024](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.11024).
24. Deng, K., X. Wei, X. Wang, Y. Chen, et M. Yin. 2011. « Near-Infrared Quantum Cutting via Resonant Energy Transfer from Pr^{3+} to Yb^{3+} in LaF_3 ». *Applied Physics B* 102 (3): 555-58. doi:[10.1007/s00340-011-4413-7](https://doi.org/10.1007/s00340-011-4413-7).
25. Di Martino, Daniela, Anna Vedda, Giuliano Angella, Michele Catti, Elena Cazzini, Norberto Chiodini, Franca Morazzoni, Roberto Scotti, et Giorgio Spinolo. 2004. « Evidences of Rare Earth Ion Aggregates in a Sol-Gel Silica Matrix: The Case of Cerium and Gadolinium ». *Chemistry of Materials* 16 (17): 3352-56. doi:[10.1021/cm049276m](https://doi.org/10.1021/cm049276m).
26. Dietzel, A. 1942. « Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten. » *Z. Elektrochem* 48.
27. Dovrat, M., Y. Goshen, J. Jedrzejewski, I. Balberg, et A. Sa'ar. 2004. « Radiative versus nonradiative decay processes in silicon nanocrystals probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy ». *Physical Review B* 69 (15): 155311. doi:[10.1103/PhysRevB.69.155311](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.155311).
28. Ellingson, Randy J., Matthew C. Beard, Justin C. Johnson, Pingrong Yu, Olga I. Micic, Arthur J. Nozik, Andrew Shabaev, et Alexander L. Efros. 2005. « Highly Efficient Multiple Exciton Generation in Colloidal PbSe and PbS Quantum Dots ». *Nano Letters* 5 (5): 865-71. doi:[10.1021/nl0502672](https://doi.org/10.1021/nl0502672).

29. Faraci, Giuseppe, Santo Gibilisco, et Agata R. Pennisi. 2009. « Superheating of silicon nanocrystals observed by Raman spectroscopy ». *Physics Letters A* 373 (41): 3779-82. doi:[10.1016/j.physleta.2009.07.072](https://doi.org/10.1016/j.physleta.2009.07.072).
30. Fasoli, M., A. Vedda, A. Lauria, F. Moretti, E. Rizzelli, N. Chiodini, F. Meinardi, et M. Nikl. 2009. « Effect of reducing sintering atmosphere on Ce-doped sol-gel silica glasses ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (18–21): 1140-44. doi:[10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.043](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.043).
31. Faulques, Eric C., Dale L. Perry, et Andrei V. Yermenko. 2006. Spectroscopy of Emerging Materials. Édition : 1. Springer Netherlands.
32. Fernandez, B. Garrido, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, et A. Claverie. 2002. « Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂ ». *Journal of Applied Physics* 91 (2): 798-807. doi:[10.1063/1.1423768](https://doi.org/10.1063/1.1423768).
33. Förster, Th. 1959. « 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer Mechanisms of Electronic Excitation ». *Discussions of the Faraday Society* 27 (0): 7-17. doi:[10.1039/DF9592700007](https://doi.org/10.1039/DF9592700007).
34. Franzò, G., S. Boninelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona, et C. Bongiorno. 2003. « Sensitizing properties of amorphous Si clusters on the 1.54-μm luminescence of Er in Si-rich SiO₂ ». *Applied Physics Letters* 82: 3871. doi:[10.1063/1.1579555](https://doi.org/10.1063/1.1579555).
35. Franzò, G., V. Vinciguerra, et F. Priolo. 1999. « The excitation mechanism of rare-earth ions in silicon nanocrystals ». *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 69 (1): 3-12. doi:[10.1007/s003390050967](https://doi.org/10.1007/s003390050967).
36. Fujii, Minoru, Masato Yoshida, Shinji Hayashi, et Keiichi Yamamoto. 1998. « Photoluminescence from SiO₂ films containing Si nanocrystals and Er: Effects of nanocrystalline size on the photoluminescence efficiency of Er³⁺ ». *Journal of Applied Physics* 84 (8): 4525-31. doi:[10.1063/1.368678](https://doi.org/10.1063/1.368678).
37. Gao, Bing, Qiqi Yan, Yu Tong, Xianghua Zhang, Hongli Ma, Jean-luc Adam, Jing Ren, et Guorong Chen. 2013. « Highly efficient near-infrared quantum cutting in Ce³⁺/Yb³⁺ co-doped chalcogenide glasses ». *Journal of Luminescence* 143 (novembre): 181-84. doi:[10.1016/j.jlumin.2013.04.015](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.04.015).
38. Gault, Baptiste, Michael P. Moody, Julie M. Cairney, et Simon P. Ringer. 2012. Atom Probe Microscopy. New York: Springer-Verlag New York Inc.
39. Goshtasbi Rad, M., M. Göthelid, G. Le Lay, et U. O. Karlsson. 2004. « Cerium-induced reconstructions on the Si(1 1 1) surface ». *Surface Science* 558 (1–3): 49-56. doi:[10.1016/j.susc.2004.04.006](https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.04.006).
40. Gourbilleau, F., R. Madelon, C. Dufour, et R. Rizk. 2005. « Fabrication and optical properties of Er-doped multilayers Si-rich SiO₂/SiO₂: size control, optimum Er–Si coupling and interaction distance monitoring ». *Optical Materials, Si-based Photonics: Towards True Monolithic Integration Proceedings of the European Materials Research Society — Symposium A1 European Materials Research Society 2004 Spring Meeting*, 27 (5): 868-75. doi:[10.1016/j.optmat.2004.08.026](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.08.026).
41. Gundogdu, S., E. Sungur Ozen, R. Hübner, K. H. Heinig, et A. Aydinli. 2013. « Laser induced sponge-like Si in Si-rich oxides for photovoltaics ». *Optics Express* 21 (20): 24368-74. doi:[10.1364/OE.21.024368](https://doi.org/10.1364/OE.21.024368).
42. Haxel, Gordon B., James B. Hedrick, et Greta J. Orris. 2014. Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology | USGS Fact Sheet 087-02. Consulté le septembre 7. <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>.

43. Hayashi, Shinji, Takeshi Nagareda, Yoshihiko Kanzawa, et Keiichi Yamamoto. 1993. « Photoluminescence of Si-Rich SiO₂ Films: Si Clusters as Luminescent Centers ». *Japanese Journal of Applied Physics* 32 (9R): 3840. doi:[10.1143/JJAP.32.3840](https://doi.org/10.1143/JJAP.32.3840).
44. Haynes, J. R. 1960. « Experimental Proof of the Existence of a New Electronic Complex in Silicon ». *Physical Review Letters* 4 (7): 361-63. doi:[10.1103/PhysRevLett.4.361](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.4.361).
45. Haynes, J. R.. 1966. « Experimental Observation of the Excitonic Molecule ». *Physical Review Letters* 17 (16): 860-62. doi:[10.1103/PhysRevLett.17.860](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.860).
46. Haynes, J. R., et W. C. Westphal. 1956. « Radiation Resulting from Recombination of Holes and Electrons in Silicon ». *Physical Review* 101 (6): 1676-78. doi:[10.1103/PhysRev.101.1676](https://doi.org/10.1103/PhysRev.101.1676).
47. Heitmann, J, M Schmidt, M Zacharias, V. Yu Timoshenko, M. G Lisachenko, et P. K Kashkarov. 2003. « Fabrication and photoluminescence properties of erbium doped size-controlled silicon nanocrystals ». *Materials Science and Engineering: B, EMRS 2003 Symposium J, Rare Earth Doped Materials for Photonics*, 105 (1–3): 214-20. doi:[10.1016/j.mseb.2003.08.048](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.08.048).
48. Hillebrecht, F. U., Maria Ronay, D. Rieger, et F. J. Himpsel. 1986. « Enhancement of Si oxidation by cerium overlayers and formation of cerium silicate ». *Physical Review B* 34 (8): 5377-80. doi:[10.1103/PhysRevB.34.5377](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.5377).
49. Iacona, Fabio, Giorgia Franzò, et Corrado Spinella. 2000. « Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals ». *Journal of Applied Physics* 87 (3): 1295-1303. doi:[10.1063/1.372013](https://doi.org/10.1063/1.372013).
50. Inokuti, Mitio, et Fumio Hirayama. 1965. « Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence ». *The Journal of Chemical Physics* 43 (6): 1978-89. doi:[10.1063/1.1697063](https://doi.org/10.1063/1.1697063).
51. Ioannou-Sougleridis, V., A. G. Nassiopoulou, T. Ouisse, F. Bassani, et F. Arnaud d'Avitaya. 2001. « Electroluminescence from silicon nanocrystals in Si/CaF₂ superlattices ». *Applied Physics Letters* 79 (13): 2076-78. doi:[10.1063/1.1405004](https://doi.org/10.1063/1.1405004).
52. Iqbal, Z., et S. Veprek. 1982. « Raman Scattering from Hydrogenated Microcrystalline and Amorphous Silicon ». *Journal of Physics C: Solid State Physics* 15 (2): 377. doi:[10.1088/0022-3719/15/2/019](https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/2/019).
53. Ishii, Masashi, et Yasuo Komukai. 2001. « Theoretical prediction of local distortion in an ErO₆ cluster: Stabilization of a C_{4v} structure by a rack and pinion effect ». *Applied Physics Letters* 79 (7): 934-36. doi:[10.1063/1.1392305](https://doi.org/10.1063/1.1392305).
54. Izeddin, I., D. Timmerman, T. Gregorkiewicz, A. S. Moskalenko, A. A. Prokofiev, I. N. Yassievich, et M. Fujii. 2008. « Energy transfer in Er-doped SiO₂ sensitized with Si nanocrystals ». *Physical Review B* 78 (3): 035327. doi:[10.1103/PhysRevB.78.035327](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.035327).
55. Jacquot, A., B. Lenoir, A. Dauscher, M. Stölzer, et J. Meusel. 2002. « Numerical simulation of the 3ω method for measuring the thermal conductivity ». *Journal of Applied Physics* 91 (7): 4733-38. doi:[10.1063/1.1459611](https://doi.org/10.1063/1.1459611).
56. Jambois, O., H. Rinnert, X. Devaux, et M. Vergnat. 2005. « Photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystallites embedded in SiO₂ thin films ». *Journal of Applied Physics* 98 (4): 046105. doi:[10.1063/1.2034087](https://doi.org/10.1063/1.2034087).
57. Janotta, Andreas, Yavuz Dikce, Matthias Schmidt, Christopher Eisele, Martin Stutzmann, Martina Luysberg, et Lothar Houben. 2004. « Light-induced modification of α-SiO_x II: Laser crystallization ». *Journal of Applied Physics* 95 (8): 4060-68. doi:[10.1063/1.1667008](https://doi.org/10.1063/1.1667008).

58. Jhe, Ji-Hong, Jung H. Shin, Kyung Joong Kim, et Dae Won Moon. 2003. « The characteristic carrier–Er interaction distance in Er-doped a-Si/SiO₂ superlattices formed by ion sputtering ». *Applied Physics Letters* 82 (25): 4489-91. doi:[10.1063/1.1586458](https://doi.org/10.1063/1.1586458).
59. Joannopoulos, J. D., et W. B. Pollard. 1976. « Electrons and phonons in amorphous pyramidally bonded solids ». *Solid State Communications* 20 (10): 947-50. doi:[10.1016/0038-1098\(76\)90479-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)90479-8).
60. Jones, Colin E., Eric S. Johnson, W. Dale Compton, J. R. Noonan, et B. G. Streetman. 1973. « Temperature, stress, and annealing effects on the luminescence from electron-irradiated silicon ». *Journal of Applied Physics* 44 (12): 5402-10. doi:[10.1063/1.1662165](https://doi.org/10.1063/1.1662165).
61. Judd, B. R. 1962. « Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions ». *Physical Review* 127 (3): 750-61. doi:[10.1103/PhysRev.127.750](https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750).
62. Jüstel, Thomas, Hans Nikol, et Cees Ronda. 1998. « New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays ». *Angewandte Chemie International Edition* 37 (22): 3084-3103. doi:[10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19981204\)37:22<3084::AID-ANIE3084>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19981204)37:22<3084::AID-ANIE3084>3.0.CO;2-W).
63. Kenyon, A. J. 2002. « Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics ». *Progress in Quantum Electronics* 26 (4–5): 225-84. doi:[10.1016/S0079-6727\(02\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6727(02)00014-9).
64. Kenyon, A. J., P. F. Trwoga, M. Federighi, et C. W. Pitt. 1994. « Optical Properties of PECVD Erbium-Doped Silicon-Rich Silica: Evidence for Energy Transfer between Silicon Microclusters and Erbium Ions ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 6 (21): L319. doi:[10.1088/0953-8984/6/21/007](https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/21/007).
65. Kępiński, L., D Hreniak, et W Stręk. 2002. « Microstructure and luminescence properties of nanocrystalline cerium silicates ». *Journal of Alloys and Compounds* 341 (1–2): 203-7. doi:[10.1016/S0925-8388\(02\)00077-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00077-4).
66. Kępiński, L., M. Wolcyrz, et M. Marchewka. 2002. « Structure Evolution of Nanocrystalline CeO₂ Supported on Silica: Effect of Temperature and Atmosphere ». *Journal of Solid State Chemistry* 168 (1): 110-18. doi:[10.1006/jssc.2002.9697](https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9697).
67. Khriachtchev, Leonid, Timur Nikitin, Markku Räsänen, Alexandra Domanskaya, Simona Boninelli, Fabio Iacona, Anders Engdahl, Jyrki Juhanoja, et Sergei Novikov. 2010. « Continuous-wave laser annealing of Si-rich oxide: A microscopic picture of macroscopic Si-SiO₂ phase separation ». *Journal of Applied Physics* 108 (12): 124301. doi:[10.1063/1.3520673](https://doi.org/10.1063/1.3520673).
68. Kik, P. G., M. L. Brongersma, et A. Polman. 2000. « Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped SiO₂ ». *Applied Physics Letters* 76 (17): 2325-27. doi:[10.1063/1.126334](https://doi.org/10.1063/1.126334).
69. Kik, P. G., et A. Polman. 2000. « Exciton–erbium interactions in Si nanocrystal-doped SiO₂ ». *Journal of Applied Physics* 88: 1992. doi:[10.1063/1.1305930](https://doi.org/10.1063/1.1305930).
70. Kimura, Tadamasa, Hideo Isshiki, Sawa Ide, Takanori Shimizu, Takeshi Ishida, et Riichiro Saito. 2003. « Suppression of Auger deexcitation and temperature quenching of the Er-related 1.54 μm emission with an ultrathin oxide interlayer in an Er/SiO₂/Si structure ». *Journal of Applied Physics* 93 (5): 2595-2601. doi:[10.1063/1.1538320](https://doi.org/10.1063/1.1538320).
71. Koike, Junro, Takehiro Kojima, Ryuya Toyonaga, Akiyasu Kagami, Takashi Hase, et Shuji Inaho. 1979. « New Tricolor Phosphors for Gas Discharge Display ». *Journal of The Electrochemical Society* 126 (6): 1008-10. doi:[10.1149/1.2129164](https://doi.org/10.1149/1.2129164).
72. Kosacki, Igor, Toshio Suzuki, Harlan U. Anderson, et Philippe Colomban. 2002. « Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films ». *Solid State Ionics* 149 (1-2): 99-105. doi:[10.1016/S0167-2738\(02\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00104-2).

73. Kroon, R.E., H.A.A. Seed Ahmed, O.M. Ntwaeaborwa, L.F. Koao, I.M. Nagpure, M.A. Gusowski, J.R. Botha, et H.C. Swart. 2012. « Luminescence from Ce in sol-gel SiO₂ ». *Physica B: Condensed Matter* 407 (10): 1595-98. doi:[10.1016/j.physb.2011.09.094](https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.094).
74. Laporte, Otto. 1924. « Die Struktur des Eisenspektrums ». *Zeitschrift für Physik* 23 (1): 135-75. doi:[10.1007/BF01327582](https://doi.org/10.1007/BF01327582).
75. Lax, M. 1977. « Temperature rise induced by a laser beam ». *Journal of Applied Physics* 48 (9): 3919-24. doi:[10.1063/1.324265](https://doi.org/10.1063/1.324265).
76. Lax, M. 1978. « Temperature rise induced by a laser beam II. The nonlinear case ». *Applied Physics Letters* 33 (8): 786-88. doi:[10.1063/1.90505](https://doi.org/10.1063/1.90505).
77. Liang, Di, et John E. Bowers. 2010. « Recent progress in lasers on silicon ». *Nature Photonics* 4 (8): 511-17. doi:[10.1038/nphoton.2010.167](https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.167).
78. Li, Jing, Othman Zalloum, Tyler Roschuk, Chenglin Heng, Jacek Wojcik, et Peter Mascher. 2009. « The formation of light emitting cerium silicates in cerium-doped silicon oxides ». *Applied Physics Letters* 94 (1): 011112-011112 - 3. doi:[10.1063/1.3067871](https://doi.org/10.1063/1.3067871).
79. Li, J., O. H. Y. Zalloum, T. Roschuk, C. L. Heng, J. Wojcik, et P. Mascher. 2008. « Light Emission from Rare-Earth Doped Silicon Nanostructures ». *Advances in Optical Technologies* 2008: 1-10. doi:[10.1155/2008/295601](https://doi.org/10.1155/2008/295601).
80. Lide, David R. 2000. *Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition*. 81st edition. Norwich, N.Y.: CRC Press.
81. Lin, Shu-Ya. 1997. « Vibrational local modes of a-SiO₂:H and variation of local modes in different local environments ». *Journal of Applied Physics* 82 (12): 5976-82. doi:[10.1063/1.366488](https://doi.org/10.1063/1.366488).
82. Linnros, Jan, Nenad Lalic, Augustinas Galeckas, et Vytautas Grivickas. 1999. « Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO₂ ». *Journal of Applied Physics* 86 (11): 6128-34. doi:[10.1063/1.371663](https://doi.org/10.1063/1.371663).
83. Lockwood, D. J., Z. H. Lu, et J.-M. Baribeau. 1996. « Quantum Confined Luminescence in Si/SiO₂ Superlattices ». *Physical Review Letters* 76 (3): 539-41. doi:[10.1103/PhysRevLett.76.539](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.539).
84. Lorenzi, R., S. Brovelli, F. Meinardi, A. Lauria, N. Chiodini, et A. Paleari. 2011. « Role of sol-gel networking and fluorine doping in the silica Urbach energy ». *Journal of Non-Crystalline Solids, SiO₂, Advanced Dielectrics and Related Devices*, 357 (8-9): 1838-41. doi:[10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.051](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.051).
85. Lutgens, Frederick K., Tarbuck, Edward J. , Tasa, Dennis G. *Essentials of Geology*. Édition : 11. Prentice Hall.
86. MacDonald, A. N., A. Hryciw, F. Lenz, et A. Meldrum. 2006. « Interaction between amorphous silicon nanoclusters and neodymium ions ». *Applied Physics Letters* 89 (17): 173132. doi:[10.1063/1.2360897](https://doi.org/10.1063/1.2360897).
87. Maiman, T. H. 1960. « Stimulated Optical Radiation in Ruby ». *Nature* 187 (4736): 493-94. doi:[10.1038/187493a0](https://doi.org/10.1038/187493a0).
88. Malashkevich, G.E., I.M. Melnichenko, E.N. Poddenezhny, et A.A. Boiko. 1999. « New optical centers of triply charged cerium ions in silica gel-glasses saturated with hydrogen ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 260 (1-2): 141-46. doi:[10.1016/S0022-3093\(99\)00576-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00576-1).
89. Malashkevich, G.E., E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, et A.A. Boiko. 1995. « Optical centers of cerium in silica glasses obtained by the sol-gel process ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 188 (1-2): 107-17. doi:[10.1016/0022-3093\(95\)00014-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00014-3).

90. Malecka, Malgorzata A., et Leszek Kępiński. 2012. « Solid state reactions of nanocrystalline $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ mixed oxide with high surface area silica in oxidizing and reducing atmosphere ». *Journal of Solid State Chemistry* 192 (août): 221-28. doi:[10.1016/j.jssc.2012.04.020](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.04.020).
91. Malitson, I. H. 1965. « Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica ». *Journal of the Optical Society of America* 55 (10): 1205. doi:[10.1364/JOSA.55.001205](https://doi.org/10.1364/JOSA.55.001205).
92. Manifacier, J. C., J. Gasiot, et J. P. Fillard. 1976. « A Simple Method for the Determination of the Optical Constants N, K and the Thickness of a Weakly Absorbing Thin Film ». *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 9 (11): 1002. doi:[10.1088/0022-3735/9/11/032](https://doi.org/10.1088/0022-3735/9/11/032).
93. Marinov, M., et N. Zotov. 1997. « Model investigation of the Raman spectra of amorphous silicon ». *Physical Review B* 55 (5): 2938-44. doi:[10.1103/PhysRevB.55.2938](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.2938).
94. Menéndez, José, et Manuel Cardona. 1984. « Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and α -Sn: Anharmonic effects ». *Physical Review B* 29 (4): 2051-59. doi:[10.1103/PhysRevB.29.2051](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.2051).
95. Meschel, S. V., et O. J. Kleppa. 1995. « Standard enthalpies of formation of some carbides, silicides and germanides of cerium and praseodymium ». *Journal of Alloys and Compounds*, Proceedings of the 5th International Meeting on Thermodynamics of Alloys, 220 (1-2): 88-93. doi:[10.1016/0925-8388\(94\)06009-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)06009-6).
96. Molinari, Michael. 2002. « Corrélation entre propriétés structurales et propriétés de luminescence de films minces d'oxyde et de nitrure de silicium élaborés par évaporation ». Nancy: Universte Henri Poincare. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/prive/SCD_T_2002_0147_MOLINARI.pdf
97. Murphy, James E., Matthew C. Beard, Andrew G. Norman, S. Phillip Ahrenkiel, Justin C. Johnson, Pingrong Yu, Olga I. Mičić, Randy J. Ellingson, et Arthur J. Nozik. 2006. « PbTe Colloidal Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Multiple Exciton Generation ». *Journal of the American Chemical Society* 128 (10): 3241-47. doi:[10.1021/ja0574973](https://doi.org/10.1021/ja0574973).
98. Negro, L. Dal, M. Cazzanelli, L. Pavesi, S. Ossicini, D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo, et F. Iacona. 2003. « Dynamics of stimulated emission in silicon nanocrystals ». *Applied Physics Letters* 82 (26): 4636-38. doi:[10.1063/1.1586779](https://doi.org/10.1063/1.1586779).
99. Nikitin, Timur, Rama Velagapudi, Jani Sainio, Jouko Lahtinen, Markku Räsänen, Sergei Novikov, et Leonid Khriachtchev. 2012. « Optical and structural properties of SiO_x films grown by molecular beam deposition: Effect of the Si concentration and annealing temperature ». *Journal of Applied Physics* 112 (9): 094316. doi:[10.1063/1.4764893](https://doi.org/10.1063/1.4764893).
100. Ofelt, G. S. 1962. « Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions ». *The Journal of Chemical Physics* 37 (3): 511-20. doi: [10.1063/1.1701366](https://doi.org/10.1063/1.1701366).
101. Okada, Yasumasa, et Yozo Tokumaru. 1984. « Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K ». *Journal of Applied Physics* 56 (2): 314-20. doi:[10.1063/1.333965](https://doi.org/10.1063/1.333965).
102. Ossicini, Stefano, Lorenzo Pavesi, et Francesco Priolo. 2003. *Light Emitting Silicon for Microphotonics*. Berlin ; New York: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K.
103. Ovsyuk, N. N., et V. N. Novikov. 1998. « Influence of structural disorder on Raman scattering in amorphous porous silicon ». *Physical Review B* 57 (23): 14615-18. doi:[10.1103/PhysRevB.57.14615](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.14615).
104. Paesler, M. A., D. A. Anderson, E. C. Freeman, G. Moddel, et William Paul. 1978. « New Development in the Study of Amorphous Silicon Hydrogen Alloys: The Story of O ». *Physical Review Letters* 41 (21): 1492-95. doi:[10.1103/PhysRevLett.41.1492](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.41.1492).

105. Pai, P. G., S. S. Chao, Y. Takagi, et G. Lucovsky. 1986. « Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4 (3): 689-94. doi:[10.1116/1.573833](https://doi.org/10.1116/1.573833).
106. Pappalardo, R. 1976. « Calculated quantum yields for photon-cascade emission (PCE) for Pr³⁺ and Tm³⁺ in fluoride hosts ». *Journal of Luminescence* 14 (3): 159-93. doi:[10.1016/S0022-2313\(76\)90592-5](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(76)90592-5).
107. Pavesi, L., L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, et F. Priolo. 2000. « Optical Gain in Silicon Nanocrystals ». *Nature* 408 (6811): 440-44. doi:[10.1038/35044012](https://doi.org/10.1038/35044012).
108. Peng, C.-Y., C.-F. Huang, Y.-C. Fu, Y.-H. Yang, C.-Y. Lai, S.-T. Chang, et C. W. Liu. 2009. « Comprehensive study of the Raman shifts of strained silicon and germanium ». *Journal of Applied Physics* 105 (8): 083537. doi:[10.1063/1.3110184](https://doi.org/10.1063/1.3110184).
109. Pfau, A., et K.D. Schierbaum. 1994. « The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study ». *Surface Science* 321 (1–2): 71-80. doi:[10.1016/0039-6028\(94\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90027-2).
110. Pijpers, J. J. H., E. Hendry, M. T. W. Milder, R. Fanciulli, J. Savolainen, J. L. Herek, D. Vanmaekelbergh, et al. 2007. « Carrier Multiplication and Its Reduction by Photodoping in Colloidal InAs Quantum Dots ». *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (11): 4146-52. doi:[10.1021/jp066709v](https://doi.org/10.1021/jp066709v).
111. Piper, W. W., J. A. DeLuca, et F. S. Ham. 1974. « Cascade fluorescent decay in Pr³⁺-doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light ». *Journal of Luminescence* 8 (4): 344-48. doi:[10.1016/0022-2313\(74\)90007-6](https://doi.org/10.1016/0022-2313(74)90007-6).
112. Pivin, J. C., A. Podhorodecki, R. Kudrawiec, et J. Misiewicz. 2005. « Study of neodymium photoluminescence and energy transfer in silicon-based gels ». *Optical Materials, Proceedings of the Third International Conference on Sol–Gel Materials: Research, Technology, Applications SGM'04 Third International Conference on Sol–Gel Materials*, 27 (9): 1467-70. doi:[10.1016/j.optmat.2005.01.012](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.01.012).
113. Podhorodecki, A., J. Misiewicz, F. Gourbilleau, J. Cardin, et C. Dufour. 2010. « High Energy Excitation Transfer from Silicon Nanocrystals to Neodymium Ions in Silicon-Rich Oxide Film ». *Electrochemical and Solid-State Letters* 13 (3): K26-28. doi:[10.1149/1.3279688](https://doi.org/10.1149/1.3279688).
114. Polman, A. 1997. « Erbium implanted thin film photonic materials ». *Journal of Applied Physics* 82 (1): 1-39. doi:[10.1063/1.366265](https://doi.org/10.1063/1.366265).
115. Polman, A., G. N. van den Hoven, J. S. Custer, J. H. Shin, R. Serna, et P. F. A. Alkemade. 1995. « Erbium in crystal silicon: Optical activation, excitation, and concentration limits ». *Journal of Applied Physics* 77 (3): 1256-62. doi:[10.1063/1.358927](https://doi.org/10.1063/1.358927).
116. Preisler, E. J., O. J. Marsh, R. A. Beach, et T. C. McGill. 2001. « Stability of cerium oxide on silicon studied by x-ray photoelectron spectroscopy ». *Journal of Vacuum Science & Technology B* 19 (4): 1611-18. doi:[10.1116/1.1387464](https://doi.org/10.1116/1.1387464).
117. Priolo, Francesco, Giorgia Franzò, Salvatore Coffa, et Alberto Carnera. 1998. « Excitation and nonradiative deexcitation processes of Er³⁺ in crystalline Si ». *Physical Review B* 57 (8): 4443-55. doi:[10.1103/PhysRevB.57.4443](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.4443).
118. Priolo, Francesco, Giorgia Franzò, Domenico Pacifici, Vincenzo Vinciguerra, Fabio Iacona, et Alessia Irrera. 2001. « Role of the energy transfer in the optical properties of undoped and Er-doped interacting Si nanocrystals ». *Journal of Applied Physics* 89: 264. doi:[10.1063/1.1331074](https://doi.org/10.1063/1.1331074).

119. Przybylinska, H., W. Jantsch, Yu. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R. J. Wilson, et B. J. Sealy. 1996. « Optically active erbium centers in silicon ». *Physical Review B* 54 (4): 2532-47. doi:[10.1103/PhysRevB.54.2532](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.2532).
120. Reisfeld, Renata, Amitava Patra, Gerard Panczer, et Michael Gaft. 1999. « Spectroscopic properties of cerium in sol-gel glasses ». *Optical Materials* 13 (1): 81-88. doi:[10.1016/S0925-3467\(99\)00015-4](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(99)00015-4).
121. Richter, H., Z. P. Wang, et L. Ley. 1981. « The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon ». *Solid State Communications* 39 (5): 625-29. doi:[10.1016/0038-1098\(81\)90337-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)90337-9).
122. Rinnert, H., G. Wora Adeola, et M. Vergnat. 2009. « Influence of the silicon nanocrystal size on the 1.54 μm luminescence of Er-doped SiO/SiO₂ multilayers ». *Journal of Applied Physics* 105 (3): 036101. doi:[10.1063/1.3057386](https://doi.org/10.1063/1.3057386).
123. Rinnert, Hervé. 1999. « Caractérisation structurale et optique du silicium amorphe hydrogéné et des oxydes de silicium photoluminescents élaborés par évaporation ». Nancy: Université Henri Poincaré. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/prive/SCD_T_1999_0018_RINNERT.pdf.
124. Roussel, Manuel. 2012. « Etude et modélisation de la précipitation de particules de silicium dans des couches de silice nanométriques ». THESE, Université de Rouen. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00782200>.
125. Schaller, R. D., et V. I. Klimov. 2004. « High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion ». *Physical Review Letters* 92 (18): 186601. doi:[10.1103/PhysRevLett.92.186601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.186601).
126. Schaller, Richard D., Melissa A. Petruska, et Victor I. Klimov. 2005. « Effect of electronic structure on carrier multiplication efficiency: Comparative study of PbSe and CdSe nanocrystals ». *Applied Physics Letters* 87 (25): 253102. doi:[10.1063/1.2142092](https://doi.org/10.1063/1.2142092).
127. Schnurre, S. M., J. Gröbner, et R. Schmid-Fetzer. 2004. « Thermodynamics and phase stability in the Si-O system ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 336 (1): 1-25. doi:[10.1016/j.jnoncrysol.2003.12.057](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.12.057).
128. Semonin, Octavi, Joseph M. Luther, et Matthew C. Beard. 2012. « Multiple exciton generation in a quantum dot solar cell ». SPIE (International Society for Optics and Photonics) Newsroom.
129. Seo, Se-Young, Mun-Jun Kim, et Jung H. Shin. 2003. « The Nd-nanocluster coupling strength and its effect in excitation/de-excitation of Nd³⁺ luminescence in Nd-doped silicon-rich silicon oxide ». *Applied Physics Letters* 83 (14): 2778-80. doi:[10.1063/1.1615837](https://doi.org/10.1063/1.1615837).
130. Shimizu-Iwayama, Tsutomu, Norihiro Kurumado, David E. Hole, et Peter D. Townsend. 1998. « Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation ». *Journal of Applied Physics* 83 (11): 6018-22. doi:[10.1063/1.367469](https://doi.org/10.1063/1.367469).
131. Shionoya, Shigeo, William M. Yen, et Hajime Yamamoto, éd. 2006. *Phosphor Handbook*. 2 édition. Boca Raton, FL: CRC Press.
132. Shockley, William, et Hans J. Queisser. 1961. « Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells ». *Journal of Applied Physics* 32 (3): 510-19. doi:[10.1063/1.1736034](https://doi.org/10.1063/1.1736034).
133. Skakle, J. M. S., C. L. Dickson, et F. P. Glasser. 2000. « The crystal structures of CeSiO₄ and Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂ ». *Powder Diffraction* 15 (04): 234-38. doi:[10.1017/S0885715600011143](https://doi.org/10.1017/S0885715600011143).

134. Skuja, L., H. Hosono, M. Mizuguchi, B. Güttler, et A. Silin. 2000. « Site-selective study of the 1.8 eV luminescence band in glassy GeO₂ ». *Journal of Luminescence* 87–89 (mai): 699-701. doi:[10.1016/S0022-2313\(99\)00364-6](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00364-6).
135. Snitzer, E. 1961. « Optical Maser Action of Nd⁺³ in a Barium Crown Glass ». *Physical Review Letters* 7 (12): 444-46. doi:[10.1103/PhysRevLett.7.444](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.444).
136. Sommerdijk, J. L., A. Bril, et A. W. de Jager. 1974. « Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium ». *Journal of Luminescence* 8 (4): 341-43. doi:[10.1016/0022-2313\(74\)90006-4](https://doi.org/10.1016/0022-2313(74)90006-4).
137. Song, H. Z., X. M. Bao, N. S. Li, et X. L. Wu. 1998. « Strong ultraviolet photoluminescence from silicon oxide films prepared by magnetron sputtering ». *Applied Physics Letters* 72 (3): 356-58. doi:[10.1063/1.120735](https://doi.org/10.1063/1.120735).
138. Sorokin, P. P., M. J. Stevenson, J. R. Lankard, et G. D. Pettit. 1962. « Spectroscopy and Optical Maser Action in SrF₂: Sm²⁺ ». *Physical Review* 127 (2): 503-8. doi:[10.1103/PhysRev.127.503](https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.503).
139. Steveler, Emilie. 2012. « Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd) ». Université de Lorraine. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00755571>.
140. Steveler, E., H. Rinnert, et M. Vergnat. 2011. « Direct and indirect excitation of Nd³⁺ ions sensitized by Si nanocrystals embedded in a SiO₂ thin film ». *Journal of Applied Physics* 110 (11): 113518. doi:[10.1063/1.3667286](https://doi.org/10.1063/1.3667286).
141. Suyama, M., R.I. Laming, et D.N. Payne. 1990. « Temperature Dependent Gain and Noise Characteristics of a 1480 Nm-Pumped Erbium-Doped Fibre Amplifier ». *Electronics Letters* 26 (21): 1756. doi:[10.1049/el:19901128](https://doi.org/10.1049/el:19901128).
142. Swanepoel, R. 1983. « Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon ». *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 16 (12): 1214. doi:[10.1088/0022-3735/16/12/023](https://doi.org/10.1088/0022-3735/16/12/023).
143. Tang, Hua, et Irving P. Herman. 1991. « Raman microprobe scattering of solid silicon and germanium at the melting temperature ». *Physical Review B* 43 (3): 2299-2304. doi:[10.1103/PhysRevB.43.2299](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.2299).
144. Tas, A. Cuneyt, et Mufit Akinc. 1994a. « Phase Relations in the System Ce₂O₃–Ce₂Si₂O₇ in the Temperature Range 1150° to 1970°C in Reducing and Inert Atmospheres ». *Journal of the American Ceramic Society* 77 (11): 2953-60. doi:[10.1111/j.1151-2916.1994.tb04530.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04530.x).
145. Tas, A. Cuneyt, et Mufit Akinc. 1994b. « Crystal Structures of the High-Temperature Forms of Ln₂Si₂O₇ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm) Revisited ». *Journal of the American Ceramic Society* 77 (11): 2968-70. doi:[10.1111/j.1151-2916.1994.tb04532.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04532.x).
146. Tauc, J., R. Grigorovici, et A. Vancu. 1966. « Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium ». *Physica Status Solidi (b)* 15 (2): 627-37. doi:[10.1002/pssb.19660150224](https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224).
147. Trupke, T., M. A. Green, et P. Würfel. 2002. « Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons ». *Journal of Applied Physics* 92 (3): 1668-74. doi:[10.1063/1.1492021](https://doi.org/10.1063/1.1492021).
148. Ueda, Jumpei, et Setsuhisa Tanabe. 2009. « Visible to near infrared conversion in Ce³⁺-Yb³⁺ Co-doped YAG ceramics ». *Journal of Applied Physics* 106 (4): 043101. doi:[10.1063/1.3194310](https://doi.org/10.1063/1.3194310).

149. Van der Kolk, E., O. M. Ten Kate, J. W. Wiegman, D. Biner, et K. W. Krämer. 2011. «Enhanced 1G_4 emission in NaLaF₄: Pr³⁺, Yb³⁺ and charge transfer in NaLaF₄: Ce³⁺, Yb³⁺ studied by fourier transform luminescence spectroscopy ». Optical Materials, Rare earth doped materials for optical based technologies Symposium K of the 2010 EMRS Spring Meeting, 33 (7): 1024-27. doi:[10.1016/j.optmat.2010.08.010](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.08.010).
150. Van der Zwaan, Bob, et Ari Rabl. 2003. « Prospects for PV: a learning curve analysis ». Solar Energy 74 (1): 19-31. doi:[10.1016/S0038-092X\(03\)00112-9](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(03)00112-9).
151. Van Hal, H.A.M., et H.T. Hintzen. 1992. « Compound formation in the Ce₂O₃-SiO₂ system ». Journal of Alloys and Compounds 179 (1-2): 77-85. doi:[10.1016/0925-8388\(92\)90207-P](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90207-P).
152. Vedda, A, A Baraldi, C Canevali, R Capelletti, N Chiodini, R Francini, M Martini, et al. 2002. « Optical properties of Ce³⁺-doped sol-gel silicate glasses ». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 486 (1-2): 259-63. doi:[10.1016/S0168-9002\(02\)00713-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00713-1).
153. Vergeer, P., T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. den Hertog, J. P. J. M. van der Eerden, et A. Meijerink. 2005. « Quantum cutting by cooperative energy transfer in Yb_xY_{1-x}PO₄:Tb³⁺ ». Physical Review B 71 (1): 014119. doi:[10.1103/PhysRevB.71.014119](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.014119).
154. Vleck, J. H. Van. 1937. « The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. » The Journal of Physical Chemistry 41 (1): 67-80. doi:[10.1021/j150379a006](https://doi.org/10.1021/j150379a006).
155. Wang, Dong-Chen, Jia-Rong Chen, Yan-Li Li, Sheng-Chi Song, Wen-Ping Guo, et Ming Lu. 2014. « Enhancing optical gains in Si nanocrystals via hydrogenation and cerium ion doping ». Journal of Applied Physics 116 (4): 043512. doi:[10.1063/1.4891506](https://doi.org/10.1063/1.4891506).
156. Watanabe, Kei, Minoru Fujii, et Shinji Hayashi. 2001. « Resonant excitation of Er³⁺ by the energy transfer from Si nanocrystals ». Journal of Applied Physics 90 (9): 4761-67. doi:[10.1063/1.1409572](https://doi.org/10.1063/1.1409572).
157. Watanabe, Kei, Hiroyuki Tamaoka, Minoru Fujii, Kazuyuki Moriwaki, et Shinji Hayashi. 2002. « Excitation of Nd³⁺ and Tm³⁺ by the energy transfer from Si nanocrystals ». Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 13 (2-4): 1038-42. doi:[10.1016/S1386-9477\(02\)00297-7](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00297-7).
158. Weber, Werner. 1977. « Adiabatic bond charge model for the phonons in diamond, Si, Ge, and α -Sn ». Physical Review B 15 (10): 4789-4803. doi:[10.1103/PhysRevB.15.4789](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.4789).
159. Wegh, René T., Harry Donker, Koenraad D. Oskam, et Andries Meijerink. 1999. « Visible Quantum Cutting in LiGdF₄:Eu³⁺ Through Downconversion ». Science 283 (5402): 663-66. doi:[10.1126/science.283.5402.663](https://doi.org/10.1126/science.283.5402.663).
160. Wegh, R. T., H. Donker, A. Meijerink, R. J. Lamminmäki, et J. Hölsä. 1997. « Vacuum-ultraviolet spectroscopy and quantum cutting for Gd³⁺ in LiYF₄ ». Physical Review B 56 (21): 13841-48. doi:[10.1103/PhysRevB.56.13841](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.13841).
161. Wegh, R. T, H Donker, K. D Oskam, et A Meijerink. 1999. « Visible quantum cutting in Eu³⁺-doped gadolinium fluorides via downconversion ». Journal of Luminescence 82 (2): 93-104. doi:[10.1016/S0022-2313\(99\)00042-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00042-3).
162. Weinstein, Bernard A., et G. J. Piermarini. 1975. « Raman scattering and phonon dispersion in Si and GaP at very high pressure ». *Physical Review B* 12 (4): 1172-86. doi:[10.1103/PhysRevB.12.1172](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.1172).
163. Wooten, F., K. Winer, et D. Weaire. 1985. « Computer Generation of Structural Models of Amorphous Si and Ge ». Physical Review Letters 54 (13): 1392-95. doi:[10.1103/PhysRevLett.54.1392](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.1392).

164. Wong, C. M., S. R. Rotman, et C. Warde. 1984. « Optical studies of cerium doped yttrium aluminum garnet single crystals ». *Applied Physics Letters* 44 (11): 1038-40.
doi:[10.1063/1.94629](https://doi.org/10.1063/1.94629).
165. Xie, Lechun, Yuhua Wang, et Huijuan Zhang. 2009. « Near-infrared quantum cutting in $\text{YPO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ via cooperative energy transfer ». *Applied Physics Letters* 94 (6): 061905.
doi:[10.1063/1.3078823](https://doi.org/10.1063/1.3078823).
166. Xie, Rong-Jun, et Naoto Hirosaki. 2007. « Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—A review ». *Science and Technology of Advanced Materials, Ceram Center*, 8 (7–8): 588-600. doi:[10.1016/j.stam.2007.08.005](https://doi.org/10.1016/j.stam.2007.08.005).
167. Xie, Y. H., W. L. Wilson, F. M. Ross, J. A. Mucha, E. A. Fitzgerald, J. M. Macaulay, et T. D. Harris. 1992. « Luminescence and structural study of porous silicon films ». *Journal of Applied Physics* 71 (5): 2403-7. doi:[10.1063/1.351097](https://doi.org/10.1063/1.351097).
168. Xu, G.Q., Z.X. Zheng, W.M. Tang, et Y.C. Wu. 2007. « Spectroscopic properties of Ce^{3+} doped silica annealed at different temperatures ». *Journal of Luminescence* 124 (1): 151-56.
doi:[10.1016/j.jlumin.2006.02.011](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.02.011).
169. Ye, Song, Bin Zhu, Jin Luo, Jingxin Chen, Gandham Lakshminarayana, et Jianrong Qiu. 2008. « Enhanced cooperative quantum cutting in $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals ». *Optics Express* 16 (12): 8989-94. doi:[10.1364/OE.16.008989](https://doi.org/10.1364/OE.16.008989).
170. Yoffe, A.D. 1993. « Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems ». *Advances in Physics* 42 (2): 173-262.
doi:[10.1080/00018739300101484](https://doi.org/10.1080/00018739300101484).
171. Yoffe, A. D. 2001. « Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems ». *Advances in Physics* 50 (1): 1-208. doi:[10.1080/00018730010006608](https://doi.org/10.1080/00018730010006608).
172. Zacharias, M., et P. Streitenberger. 2000. « Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces ». *Physical Review B* 62 (12): 8391-96.
doi:[10.1103/PhysRevB.62.8391](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8391).
173. Zacharias, M., J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, et J. Bläsing. 2002. « Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO_2 superlattice approach ». *Applied Physics Letters* 80 (4): 661-63. doi:[10.1063/1.1433906](https://doi.org/10.1063/1.1433906).
174. Zachariasen, W. H. 1932. « THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS ». *Journal of the American Chemical Society* 54 (10): 3841-51. doi:[10.1021/ja01349a006](https://doi.org/10.1021/ja01349a006).
175. Zhang, Q. Y., C. H. Yang, Z. H. Jiang, et X. H. Ji. 2007. « Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in $\text{GdBO}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanophosphors ». *Applied Physics Letters* 90 (6):061914. doi:[10.1063/1.2472195](https://doi.org/10.1063/1.2472195).
176. Zheng, Youjin, Qiang Lü, Jialiang Wang, Guohai Zhang, Yang Gao, et Zhanbo Liu. 2014. « Emission behaviors of Yb_2O_3 nanoparticles pumped by 980 nm laser at different power densities ». *Optics & Laser Technology* 63 (novembre): 39-44.
doi:[10.1016/j.optlastec.2014.03.012](https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2014.03.012).
177. Zhou, Wenli, Jie Yang, Jing Wang, Ye Li, Xiaojun Kuang, Jinke Tang, et Hongbin Liang. 2012. « Study on the effects of 5d energy locations of Ce^{3+} ions on NIR quantum cutting process in $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ». *Optics Express* 20 (S4): A510-18.
doi:[10.1364/OE.20.00A510](https://doi.org/10.1364/OE.20.00A510).

Propriétés de luminescence et caractérisation structurale de films minces d'oxyde de silicium dopés au cérium et co-dopés cérium-ytterbium

Ce travail de thèse concerne l'élaboration et la caractérisation chimique et structurale de couches minces d'oxyde de silicium dopées avec des terres rares ainsi que l'étude de leurs propriétés de photoluminescence. Les films sont dopés avec du cérium. Le co-dopage cérium et ytterbium est également étudié dans le cas des couches de SiO_2 . Il est montré que dans les oxydes de composition SiO_1 , le cérium joue un rôle important dans la structure et l'organisation chimique de l'oxyde, notamment en favorisant la démixtion de l'oxyde. L'exposition à un faisceau laser focalisé engendre une démixtion locale favorisée par le cérium. Pour les films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant à la fois du cérium et des nanocristaux de silicium, les différentes étapes de la séparation de phase entre nanocristaux de Si et agrégats riches en Ce ont été mises en évidence, notamment par sonde atomique tomographique et par microscopie électronique à balayage en transmission. Les propriétés de luminescence des dopants sont discutées en lien avec la microstructure de la matrice hôte. Pour tous ces systèmes, la formation d'un silicate de cérium de composition $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ à haute température ($> 1100^\circ\text{C}$) a été mise en évidence. Le cérium présent sous forme d'ions isolés ou dans un silicate émet intensément dans le bleu (400 nm) à température ambiante ce qui pourrait être intéressant pour le développement de diodes bleues en filière Si. Enfin, un transfert d'énergie des ions Ce^{3+} vers les ions Yb^{3+} a été mis en évidence dans les films minces de SiO_2 ouvrant ainsi la voie à de possibles applications dans le domaine du solaire photovoltaïque.

Mots-clés : Couches minces, évaporation, oxyde de silicium, nanocristaux de silicium, dopage aux terres rares, cérium, ytterbium, photoluminescence.

Photoluminescence properties and structural characterization of cerium-doped and cerium-ytterbium co-doped silicon oxide thin films

This thesis concerns the structural characterization and the photoluminescence properties of thin silicon oxide films doped with rare earths. The films are doped with cerium. The co-doping with both cerium and ytterbium is also studied in the case of SiO_2 layers. It is shown that in oxides with composition SiO_1 , cerium plays an important role in the structure and chemical organization of the oxide, in particular by promoting phase separation of the oxide. The exposure to a focused laser beam generates a local demixtion favored by cerium. For thin $\text{SiO}_{1,5}$ films containing both cerium and silicon nanocrystals, we are able to follow the phase separation occurring between Si nanocrystals and Ce rich aggregates using both atom probe tomography and scanning transmission electron microscopy. The luminescence properties of dopants are discussed in connection with the microstructure of the host matrix. For all these systems, the formation of a cerium silicate with composition $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ is observed at high temperature ($> 1100^\circ\text{C}$). The cerium present either as isolated Ce^{3+} ions or in a silicate emits intensely at 400 nm (blue) at room temperature, which might be of interest for the development of blue light emitting diodes fully compatible with the Si technology. Finally, an energy transfer from Ce^{3+} ions to Yb^{3+} ions is demonstrated in thin SiO_2 films opening the route to possible applications in the field of photovoltaics.

Keywords : thin films, evaporation, silicon oxide, silicon nanocrystals, rare earth doping, cerium, ytterbium, photoluminescence.