

Spectroscopie d'excitation de photoluminescence appliquée aux
couches minces dopées

Guillaume Rollin

Mars 2011

Tuteurs :

Hervé RINNERT
Emilie STEVELER

Remerciements

Je remercie Hervé Rinnert d'avoir accepté ma demande de stage au sein de l'équipe NANOMATERIAUX. Ce stage m'a permis de découvrir les techniques de spectroscopies de photoluminescence que je ne connaissais pas encore, mais aussi d'avoir une expérience supplémentaire dans le domaine de la recherche. Je remercie également Emilie Steveler pour le temps qu'elle m'a consacré pour les expériences, aussi bien que pour les explications dont j'avais besoin.

Sommaire

Introduction	4
1 Contexte scientifique	5
1.1 Intérêt du dopage avec des ions de terres rares	5
1.1.1 Transitions électroniques	5
1.1.2 Cas de l'erbium	7
1.2 Processus d'excitation directe et indirecte	9
1.2.1 Confinement dans les nanocristaux de silicium	10
1.2.2 Couplage avec les ions erbium	11
2 Spectroscopie d'excitation de photoluminescence	15
2.1 Présentation du dispositif expérimental	15
2.2 Développement de la technique de mesures	17
3 Résultats expérimentaux et discussion	22
3.1 Photoluminescence de l'erbium dans les systèmes $SiO_2 : Er$ et dans $SiN_x : Er$	22
3.2 Spectres d'excitation de photoluminescence dans les systèmes $SiO_2 : Er$ et dans $SiN_x : Er$	24
Conclusion	29
Annexe	30
Code source du programme Python de tri des fichiers et valeurs	30
Code source du programme VBS de l'automatisation des mesures	32

Introduction

Ce rapport va porter sur les spectres de photoluminescence, et plus particulièrement sur la technique de spectroscopie d'excitation de photoluminescence (en anglais photoluminescence excitation - PLE). Les études des spectres de photoluminescence sont utilisées pour mettre en évidence les propriétés d'émissions lumineuses de certains matériaux. Dans le cadre de ce rapport les études seront portées sur deux types de matériaux, le $SiO_2 : Er$ et le $SiN_x : Er$. Ces deux matériaux sont dopés avec de l'Erbium. L'intérêt de ce type de dopage est, notamment, la possibilité d'obtenir des longueurs d'ondes d'émissions utiles pour des applications en optoélectronique correspondant aux transitions de l'Erbium. C'est ce que nous verrons au début du premier chapitre. De plus il a été montré que l'on peut, par le biais de nanocristaux semiconducteurs, accroître considérablement l'intensité des émissions. Nous expliquerons ces phénomènes dans la suite du premier chapitre qui aura un but introductif, pour montrer le contexte scientifique dans lequel se place la problématique propre de ce rapport. Nous verrons ensuite le dispositif expérimental qui nous permet de faire de la spectroscopie d'excitation de photoluminescence. Dans ce chapitre, nous montrerons les diverses étapes de la mise en place de l'expérience, et les problèmes liés à l'automatisation de la mesure. Enfin dans un dernier chapitre, nous étudierons quelques spectres d'excitation de photoluminescence que nous tenterons d'analyser.

Chapitre 1

Contexte scientifique

Dans ce chapitre nous allons aborder le contexte scientifique dans lequel se place l'étude de ce rapport. Dans la première section nous reviendrons sur le modèle théorique de l'atome à plusieurs électrons et nous appliquerons ensuite ce modèle au dopant présent dans nos échantillons, à savoir l'erbium. Nous pourrions ainsi expliquer les différentes propriétés électroniques de cet élément. Dans la seconde section nous verrons que l'erbium peut être excité directement par une excitation extérieure mais nous montrerons également d'autres processus d'excitation, cette fois-ci, indirects via des transferts d'énergie avec des nanocristaux de silicium.

1.1 Intérêt du dopage avec des ions de terres rares

1.1.1 Transitions électroniques

La technique de spectroscopie d'excitation de luminescence utilise un principe bien connu, qui consiste à exciter les atomes à l'aide d'une source lumineuse pour provoquer des transitions électroniques. La source lumineuse excite l'atome dont les électrons montent sur des niveaux d'énergie plus importants, puis l'atome se désexcite lorsque ses électrons transitent vers le niveau fondamental en émettant des photons. C'est ce que nous voyons sur la figure qui suit.

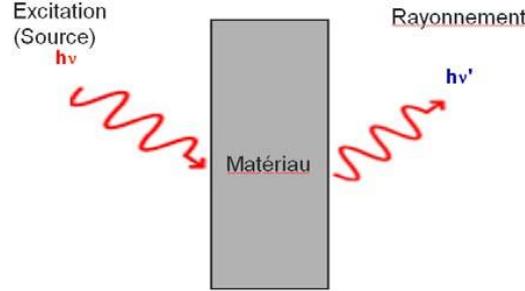


FIGURE 1.1 – Processus d’excitation et de désexcitation (1.)

Pour rendre compte des différents niveaux d’énergie de l’atome il faut prendre en compte les différentes composantes du hamiltonien d’un atome à plusieurs électrons.

Cet hamiltonien s’écrit de cette façon :

$$H = H_0 + H_c + H_{SO} \quad (1.1)$$

Chacun de ces hamiltoniens s’expriment de cette façon :

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (1.2)$$

$$H_c = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

$$H_{SO} = \sum_i^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (1.4)$$

L’équation (1.2) traduit l’énergie cinétique et potentielle de l’électron dans le champ du noyau, l’équation (1.3) traduit l’interaction électron-électron, d’une paire d’électron à une distance r_{ij} l’un de l’autre et enfin l’équation (1.4) traduit l’interaction spin-orbite de l’électron, qui est l’interaction entre le moment magnétique orbital, qui est dû au mouvement de l’électron autour du noyau, et le moment magnétique intrinsèque à l’électron. Dans le cas des atomes à N électrons l’équation de Schrödinger ne peut pas être résolue exactement. Pour résoudre ce système, on traite en perturbation H_c et H_{SO} sur H_0 , il existe ensuite deux types de modèle en fonction de l’élément étudié. Le modèle de Russel-Sanders pour les atomes légers où $H_c \gg H_{SO}$ et donc H_{SO} est traité en perturbation sur H_c , le modèle de couplage j-j pour les atomes plus lourds où

$H_{SO} \gg H_c$ et donc H_c est traité en perturbation sur H_{SO} .

La résolution de ce type d'équation permet de trouver les niveaux d'énergies de l'atome, H_0 nous donne des niveaux d'énergies dégénérés, dont la dégénérescence va être levée par l'application successive des différents hamiltoniens perturbatifs H_c et H_{SO} . Dans la prochaine section, nous allons voir quel modèle nous allons appliquer dans le cas de l'élément qui nous intéresse : l'erbium. Nous obtiendrons ainsi son diagramme d'énergie.

1.1.2 Cas de l'erbium

Dans cette section, nous allons appliquer ce que nous avons vu dans la section précédente dans le cas de l'atome d'erbium. L'erbium est un élément appartenant à la famille des terres-rares, sa configuration électronique est la suivante : $[Xe] - 4f^{14}5d^16s^2$ et lorsqu'il est incorporé dans une matrice solide celui-ci perd 3 électrons pour devenir l'ion Er^{3+} . Dans le cas de l'erbium, H_c et H_{SO} sont du même ordre de grandeur. Il faut donc prendre un modèle de couplage intermédiaire qui peut être développé à partir du modèle de Russel-Sanders. Pour ce faire, nous pouvons calculer le moment cinétique total et le moment de spin total de l'atome.

Pour un ion Er^{3+} , un électron de la couche 4f a pour nombres quantiques $n = 4$, $l = 3$ et $-l > m_l > l$. En prenant en compte les règles de Hund :

1. Pour une configuration électronique donnée, la valeur de S du fondamental est donnée par le maximum de S compatible avec le principe d'exclusion de Pauli.
2. La valeur de L du fondamental est donnée par le maximum de L compatible avec la première règle et le principe de Pauli.
3. $J = L - S$ Pour une sous couche à moitié remplie ou moins qu'à moitié remplie.
 $J = L + S$ Pour une sous couche plus qu'à moitié remplie.

Ce qui nous donne pour le niveau fondamental :

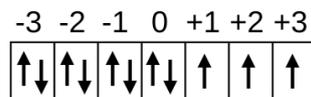


FIGURE 1.2 – Organisation électronique (1.)

- Le moment cinétique total est donc de $L = |2 \times -3 + 2 \times -2 + 2 \times -1 + 0 + 1 + 2 + 3| = 6$.
Ce qui correspond au symbole spectroscopique I.
- Le moment de spin total est donc de $S = 7 \times 1/2 + 4 \times -1/2 = 3/2$

- Le moment cinétique total $J = |L + S| = 6 + 3/2 = 15/2$. Ce qui nous donne pour le niveau fondamental de l'erbium la notation spectroscopique $^{2S+1}L_J = ^4I_{15/2}$.

Les niveaux d'énergie de l'ion erbium sont donnés sur la figure qui suit :

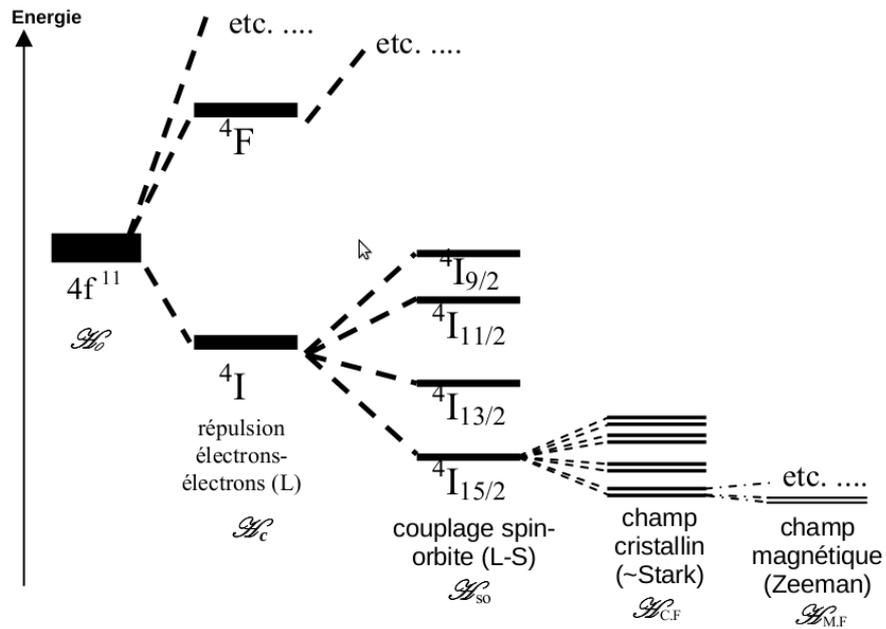


FIGURE 1.3 – Niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} (1.)

On voit les différentes levées de dégénérescence dues à l'application des différents hamiltoniens en perturbation.

On peut enfin montrer les différentes transitions optiques possible dans l'ion erbium :

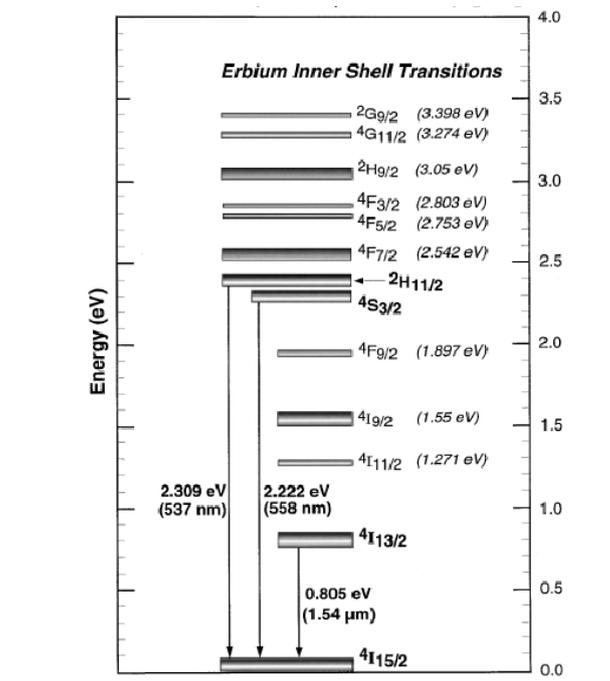


FIGURE 1.4 – Transitions optiques de l'ion erbium (2.)

En fait, toutes les transitions ne sont pas autorisées et ne donnent pas lieu à l'émission de photons. Il faut tenir compte des règles de sélections et probabilités de transition (on considère généralement des transitions dipolaire électrique). Nous avons donc vu les différents niveaux d'énergie de l'ion erbium ainsi que ses transitions optiques. Nous pouvons d'ailleurs remarquer que l'une des transitions optiques possible de l'ion erbium est une transition à $1,54 \mu m$ qui est une transition intéressante dans le domaine optoélectronique, car elle correspond à la longueur d'onde la moins absorbée dans les fibres optiques en silice. Nous allons maintenant voir les phénomènes qui se produisent dans nos échantillons. Nous aborderons les notions d'excitation directes et indirectes de l'ion erbium.

1.2 Processus d'excitation directe et indirecte

Avec ce que nous venons de voir, il est facile de comprendre qu'il est possible via une source lumineuse d'exciter les ions erbium présent dans nos échantillons en exploitant directement les transitions optiques possible dans cet ion, on parle alors d'excitation résonante direct. Par exemple, on peut monter l'ion Er^{3+} sur le niveau $4I_{9/2}$ en excitant avec une énergie égale à $1.55 eV$. L'ion Er^{3+} peut alors relaxer vers le niveau $4I_{13/2}$ et émettre à $0.8 eV$ ($1.54 \mu m$). Cependant dans les deux sections qui suivent nous allons expliquer les mécanismes qui permettent d'exciter ces ions de manière indirecte en exploitant un phénomène de couplage de l'ion erbium avec des nanocristaux de silicium.

1.2.1 Confinement dans les nanocristaux de silicium

Dans cette sous section, nous allons aborder un phénomène qui est la possibilité d'accroître l'intensité d'émission de nos matériaux dopés en insérant dans les matrices des nanocristaux de silicium et en exploitant un couplage entre ces nanocristaux et les ions erbium. Cependant ce couplage ne pourrait pas exister sans le caractère nanométrique des cristaux de silicium. En effet le silicium est un semiconducteur, et ce semiconducteur a la particularité d'avoir une bande interdite indirecte, c'est ce que nous voyons sur la figure qui suit :

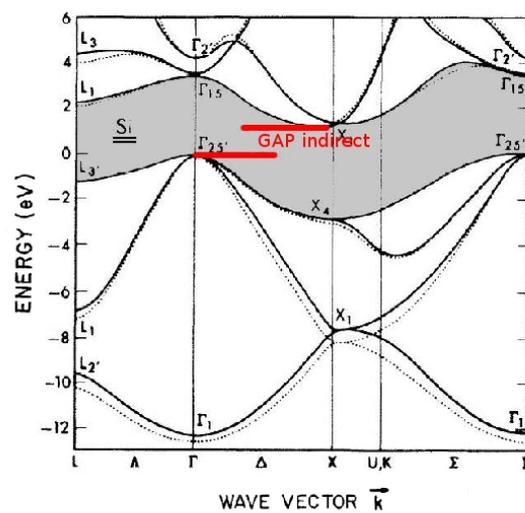


FIGURE 1.5 – Structure de bande du Si, on voit bien le caractère indirect de la bande interdite (3.)

Cette bande interdite indirecte a pour effet un rendement de recombinaison des paires électrons-trou très faibles. En effet, pour que cette recombinaison se produise il faut l'intervention d'une troisième particule, à savoir le phonon, ou vibration du réseau, qui permet une conservation de la quantité de mouvement, le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction étant décalé en \vec{k} . La probabilité que ces 3 particules se rencontrent étant faible le rendement radiatif est très faible dans le silicium. C'est ce qui explique que le silicium massif n'émet pas, ou très peu de lumière si on le soumet à une excitation extérieure. En revanche si on réduit les dimensions du cristal, un nouveau phénomène se produit qui est expliqué dans le cadre du modèle de confinement quantique. Ce modèle de confinement quantique est basé sur le fait que les paires électrons-trou se retrouvent confinées dans le nanocristal qui est entouré de la matrice, ce qui peut être assimilé à une particule piégée dans un puits de potentiel de profondeur infinie dont la quantification de l'énergie nous donne :

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2md^2} \quad (1.5)$$

où d est la largeur du puits quantique. On voit donc que l'énergie varie en $\frac{1}{d^2}$. Plus le confinement est fort, plus l'énergie de l'exciton (paire électron trou) augmente. Notons qu'ici, nous avons pris la formulation la plus basique du puits de potentiel infini. Il aurait fallu en réalité tenir compte de la géométrie de celui-ci et des masses effectives de l'électron et du trou.

Nous venons de voir que ce phénomène de confinement quantique provoquait une augmentation de l'énergie d'émission du silicium par rapport au silicium massif. Mais il augmente également le rendement radiatif de celui-ci. En effet comme nous l'avons vu, le taux de recombinaison radiatif dans le silicium massif est très faible car il nécessite une interaction entre trois particules, l'électron, le trou et un phonon. La probabilité que cette interaction arrive est faible par rapport à la probabilité qu'un phénomène non radiatif se produise. Par conséquent, ce sont ces phénomènes qui prédominent dans le silicium massif.

Donnons ici la formule du rendement d'émission lumineuse :

$$\eta = \frac{\omega_r}{\omega_r + \omega_{nr}} \quad (1.6)$$

où respectivement ω_r et ω_{nr} sont les taux de recombinaison radiatif et non radiatif. On comprend donc aisément que si $\omega_{nr} \gg \omega_r$ alors le matériau émet très peu de photon.

Lorsque l'on réduit les dimensions des cristaux, il intervient une relaxation des règles de sélection qui peut être expliquée par la relation d'Heisenberg $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$, plus l'exciton est confiné dans l'espace, plus cela entraîne une incertitude sur \vec{p} et donc sur \vec{k} , ce qui entraîne une plus grande "flexibilité" dans la possibilité de transfert de bande à bande de l'électron.

Le rendement radiatif de recombinaisons des paires électrons-trou est donc augmenté, nous allons voir comment la présence de ces nanocristaux de silicium permet une augmentation d'intensité de l'émission de l'erbium, via le modèle de couplage.

1.2.2 Couplage avec les ions erbium

Nous pouvons voir ce phénomène de couplage si nous observons l'émission de lumière d'un matériau dopé erbium et comportant des nanocristaux de silicium. Si nous observons le spectre de photoluminescence de ce type de matériaux en fonction de la concentration en erbium nous obtenons ce genre de spectre :

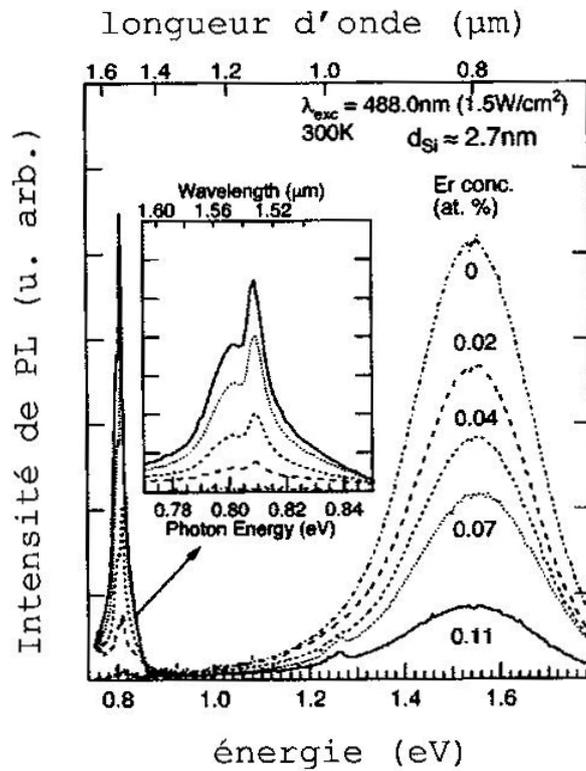


FIGURE 1.6 – Spectre de $SiO_2 + ncSi + Er$ en fonction de la concentration en Er d'après (.4)

La bande de photoluminescence des nanocristaux étant située autour de 800 nm et celle de l'erbium autour de $1,54 \mu\text{m}$. On voit ici clairement le couplage car plus la concentration en erbium augmente plus la bande PL des nanocristaux diminue en intensité. Il y a donc manifestement un transfert d'énergie entre les nanocristaux et l'erbium.

Pour expliquer ce phénomène un modèle a été proposé par Franzó et al. (.5) c'est ce modèle de couplage que nous allons maintenant détailler étape par étape :

Etape 1

Un électron dans le nanocristal de Si passe de la bande de valance à la bande de conduction grâce à l'excitation par photon. Un exciton est donc créé dans le nanocristal de Si .

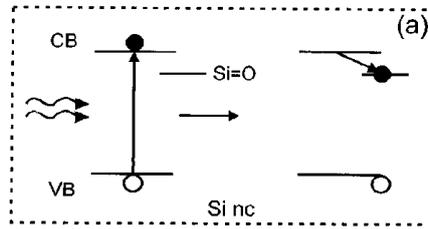


FIGURE 1.7 – Etape 1 du Modèle de couplage de Franzó et al. (.5)

Etape 2

Soit cette électron se recombine avec le trou en émettant un photon de longueur d'onde $0.8 \mu m$, c'est ce que nous montre la bande à 800 nm du spectre (partie (b) de la figure qui suit) ou alors la recombinaison non radiative de l'exciton excite l'ion Er^{3+} du niveau ${}^4I_{15/2}$ vers le niveau ${}^4I_{9/2}$ qui est suivi d'une relaxation de l'ion Er^{3+} vers l'état ${}^4I_{11/2}$ (partie (c) de la figure qui suit).

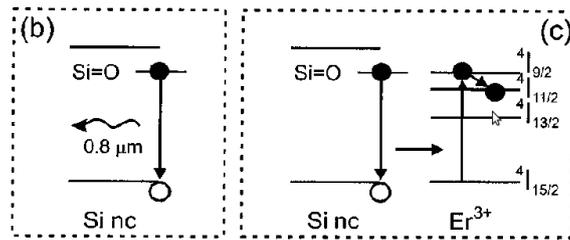


FIGURE 1.8 – Etape 2 du Modèle de couplage de Franzó et al. (.5)

Etape 3

Soit l'électron dans l'état ${}^4I_{11/2}$ se relaxe directement vers l'état ${}^4I_{15/2}$ en émettant un photon d'une longueur d'onde de $0.98 \mu m$ soit il relaxe vers l'état ${}^4I_{13/2}$ puis redescend vers l'état ${}^4I_{15/2}$ en émettant un photon de $1.54 \mu m$ (partie (d) de la figure qui suit), c'est donc le pic que nous voyons sur le spectre à 1540 nm . La partie (e) de la figure qui suit illustre les phénomènes de type Auger qui peuvent se produire au moment où l'électron présent dans l'Erbium descend de l'état ${}^4I_{13/2}$ à l'état ${}^4I_{15/2}$, il peut transmettre son énergie à un électron présent dans le nanocristal de Si.

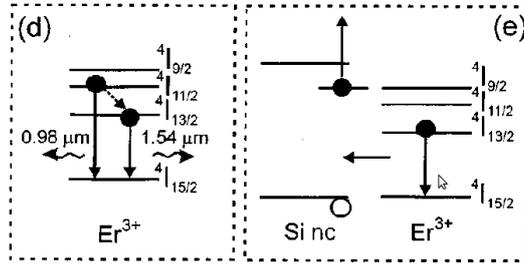


FIGURE 1.9 – Etape 3 du Modèle de couplage de Franzó et al. (.5)

Nous venons donc de voir dans cette section les mécanismes mis en jeu dans les phénomènes de photoluminescence d'échantillons de silicium avec nanocristaux et dopé Erbium. Nous avons pu constater que des processus de transfert des nanocristaux vers les ions Er^{3+} étaient à l'oeuvre. Le confinement dans les $nc - Si$ permet de donner lieu à une libération d'énergie des excitons correspondant à l'écart d'énergie entre le niveau $4I_{15/2}$ et le niveau $4I_{9/2}$ de l'ion Er^{3+} . Ceci favorise un couplage fort, car la transition est résonante. Nous pouvons d'ailleurs donner en remarque que ces processus, non radiatifs, sont attribués à des interactions dipôle-dipôle. Ces processus de transfert constitue donc une méthode d'excitation indirecte des ions erbium. C'est-à-dire que ces ions ne sont pas uniquement excités directement par une source lumineuse mais également indirectement par le biais des nanocristaux qui accroissent l'intensité d'émission.

Dans ce premier chapitre, nous avons pu établir le contexte scientifique de l'étude des matériaux dopés à l'Erbium. Nous allons maintenant voir ce qui constitue l'objet même de ce travail de stage à savoir la technique expérimentale de spectroscopie d'excitation de photoluminescence.

Chapitre 2

Spectroscopie d'excitation de photoluminescence

Les spectres de PLE sont réalisés en observant à une longueur d'onde de détection bien précise, mais en faisant varier la longueur d'onde d'excitation. Ce type de mesure est semblable à de la spectroscopie d'absorption, puisque le matériau va réagir en fonction de la longueur d'onde incidente qu'on lui fait subir. Cela permet par exemple de savoir les transitions optiques possibles pour ce matériau.

2.1 Présentation du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental se compose tout d'abord d'un laser pulsé dont on peut faire changer la longueur d'onde d'émission. Le laser dont nous disposons nous permet d'effectuer des mesures avec une excitation variant de 410 nm à 710 nm, et sa fréquence de répétition est de 10 Hz. Le faisceau laser est ensuite acheminé vers l'échantillon par des jeux de miroirs. L'échantillon se trouve sur un porte échantillon pouvant être placé dans un cryostat pour des études à basse température. La lumière émise converge ensuite via des lentilles vers un monochromateur puis un photomultiplicateur. Le signal sortant du photomultiplicateur peut ensuite être analysé via un ordinateur ou un oscilloscope.

Le travail étant effectué avec un laser pulsé, le signal émis par l'échantillon va dépendre du temps comme le montre la figure qui suit :

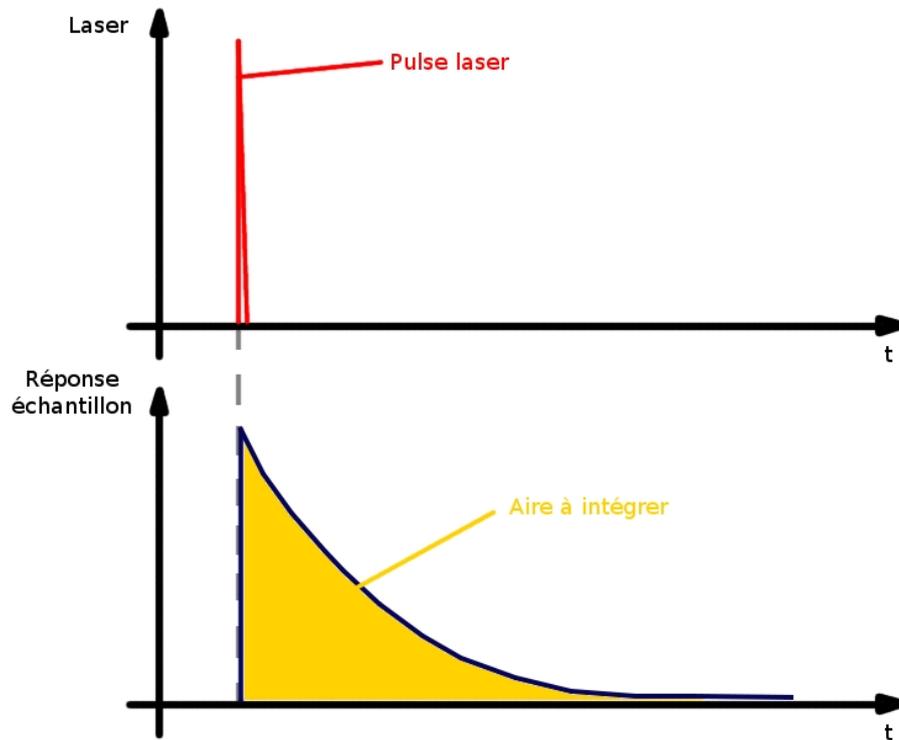


FIGURE 2.1 – Signal laser et signal émis par l'échantillon

Il faut donc connaître l'aire sous la courbe du signal émis par l'échantillon pour chaque longueur d'onde d'excitation. il convient donc d'intégrer cette courbe de réponse.

La figure suivante récapitule les différents éléments du dispositif :

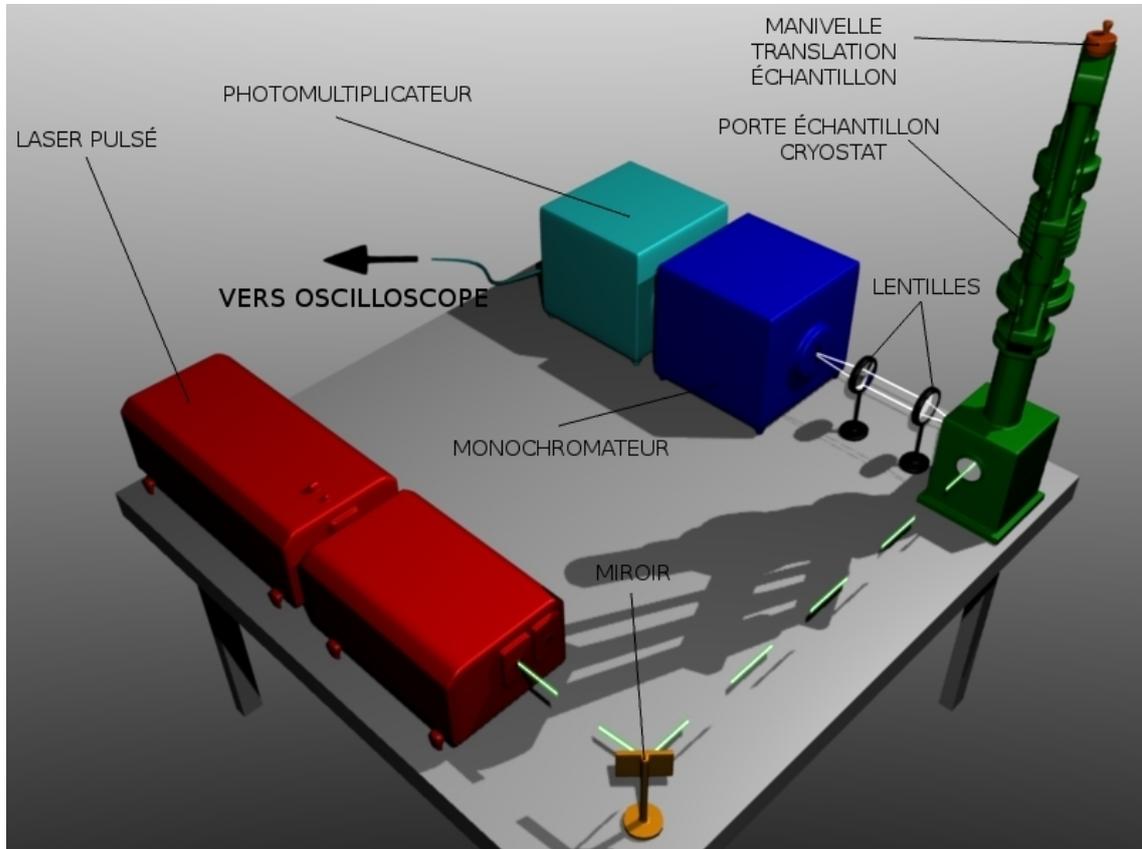


FIGURE 2.2 – Schéma du montage expérimental

2.2 Développement de la technique de mesures

Dans cette section, nous allons voir les différentes étapes qui ont amené à la réalisation du montage expérimental actuel. Le premier montage dont disposait le laboratoire pour mesurer les spectre PLE consistait à récupérer l'intensité d'émission point par point via le logiciel utilisé pour la photoluminescence continu sans intégrer le signal temporellement. Dans un deuxième temps, la méthode à consisté à intégrer le signal en enregistrant le signal dépendant du temps, cette étape est longue, et le dispositif ne permettait pas d'obtenir des spectres très bien résolus car la mesure d'intensité se faisait tout les 5 ou 10 nanomètres. Cette méthode était justifiée par le fait que les transitions de l'erbium étaient bien connues, cela permettait donc de concentrer le nombre de points de mesure aux endroits ou des pics avaient été détectés par d'autres équipes.

Le nouveau dispositif qui a été mis en place se compose, pour la prise de mesure d'un oscilloscope de type Lecroy qui permet de récupérer le signal d'émission en fonc-

tion du temps, le trigger de l'oscilloscope étant relié à une photodiode captant les pulsations du laser, l'oscilloscope prenant donc dix mesures par seconde, la fréquence du laser pulsé étant de 10 Hz. Grâce à cet oscilloscope, nous pouvons donc obtenir une courbe de décroissance de l'émission lumineuse en fonction du temps. En intégrant le signal sur des bornes suffisamment étendues, on obtient donc l'intensité totale émise par l'échantillon. L'intégration est réalisée grâce à l'une des fonctions de l'oscilloscope. Nous traçons ensuite la courbe des résultats obtenus de l'intégration tout en faisant varier la longueur d'onde d'excitation du laser. Cette technique de mesure étant suffisamment longue, il convenait d'automatiser la session. Pour ce faire nous avons mis en place plusieurs méthodes.

- La première méthode employée consistait à programmer le laser pour qu'il reste sur une longueur d'onde pendant un laps de temps défini puis qu'il change de longueur d'onde en 1 seconde, tout cela nanomètre par nanomètre de 410 nm à 710 nm. Pendant ce temps l'oscilloscope mesurait en continu le signal obtenu, et l'intégrait. A chaque nouvelle valeur d'intégration trouvée, soit à chaque coup de trigger, un nouveau fichier .txt était créé comportant les milles valeurs de la courbe présente à l'écran. Pour obtenir la courbe en fonction du temps, l'oscilloscope moyenne sur un certain nombre de coup de trigger que l'on peut choisir. Il faut donc attendre que ce nombre de coup de trigger soit passé pour obtenir une courbe ne comprenant pas, dans sa moyenne, de valeurs appartenant à l'ancienne longueur d'onde. De plus certaines valeurs étaient prises au moment des passages d'une valeur de longueur d'onde à l'autre. Au final, nous obtenions des centaines de milliers de fichiers dont seules quelques valeurs nous intéressaient. Pour résoudre le problème j'ai développé un programme informatique écrit en Python. Celui ci permettait de faire le tri dans les fichiers et dans les valeurs. Voici sur la figure qui suit l'architecture du programme dont le code source est présent en annexe de ce rapport.

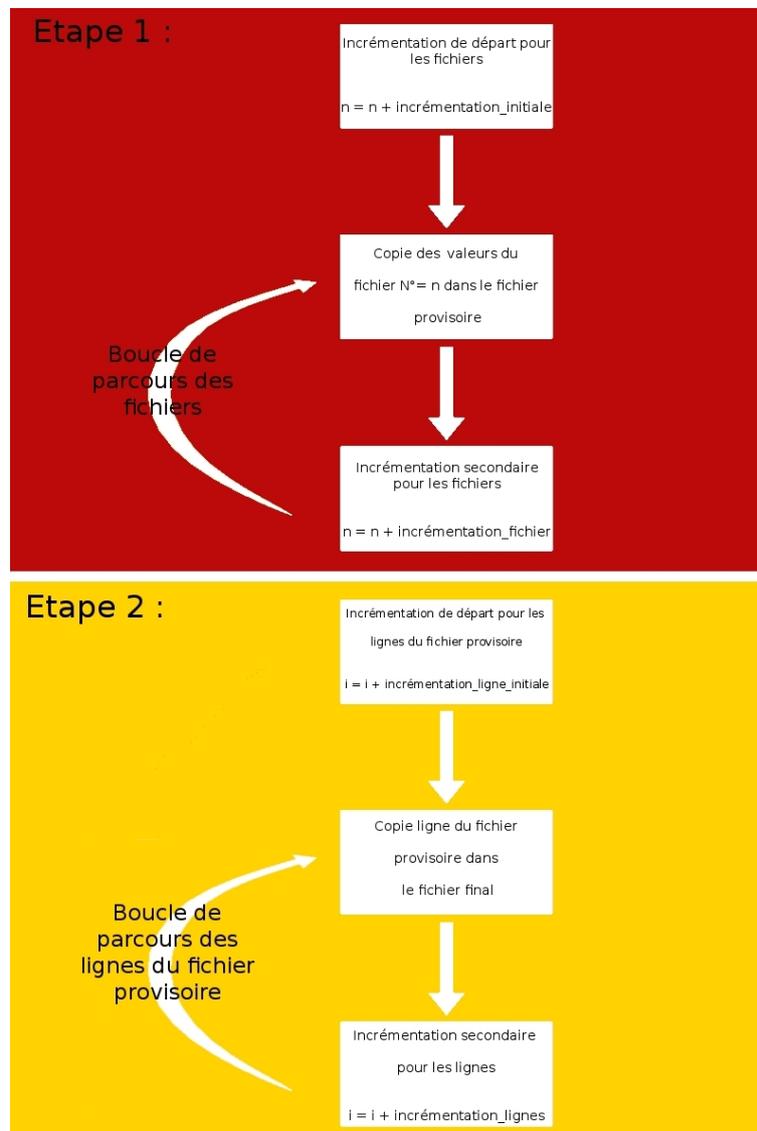


FIGURE 2.3 – Schéma du fonctionnement du programme de tri des fichiers et valeurs

Au final le programme nous donnait donc un fichier .txt avec uniquement les valeurs d'intensité de photoluminescence qui nous intéressaient. Cependant cette technique avait l'inconvénient d'encombrer rapidement la mémoire de l'oscilloscope. De plus, cela avait pour effet d'augmenter considérablement les temps d'accès au dossier comprenant ces centaines de milliers de fichiers. C'est pour cette raison que cette méthode a été abandonnée.

- La seconde méthode a consisté à utiliser les possibilités de programmation de l'oscilloscope (.6), en écrivant un programme léger en VBS qui prenait les valeurs

voulues au bout d'un temps défini. Voici l'architecture de ce programme également présent en annexe :

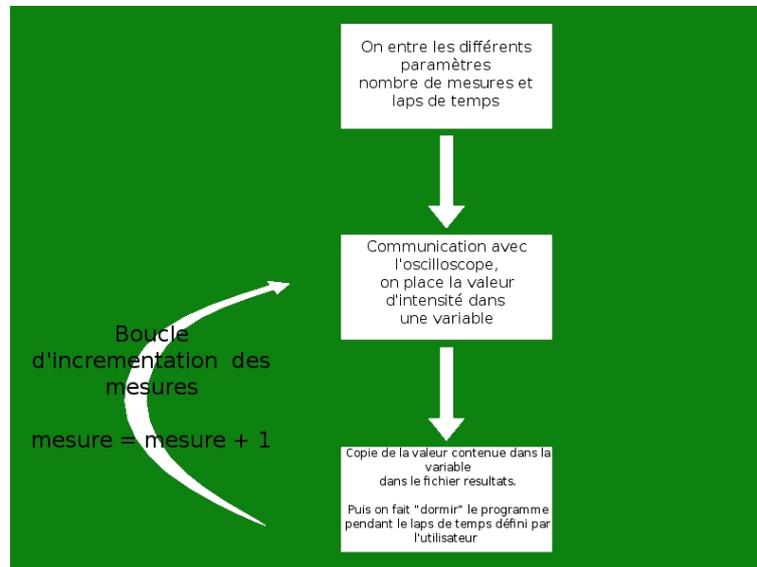


FIGURE 2.4 – Programme de capture de valeurs en fonction du temps

- La dernière méthode a consisté à utiliser le mode sequentiel de l'oscilloscope. Celui-ci permet de prendre une valeur d'intensité au bout d'un nombre donné de coup de trigger. Il faut alors demander l'enregistrement de cette valeur correspondant à chaque longueur d'onde du laser excitateur. Il est possible de commander le balayage en longueur d'onde de ce laser. Il suffit alors de lancer l'acquisition en synchronisant au départ l'oscilloscope avec le laser. Pour ce faire, nous stoppions la capture de valeur en plaçant le trigger en mode "Stop". Nous relançons ensuite la prise de mesure. Le balayage du laser était lancé au bout d'un certain nombre de coup de trigger, en réalité au bout d'un certain temps, le nombre de coup de trigger étant relié au temps par la fréquence de répétition du laser. Tout cela en prenant garde que l'oscilloscope ait au moins effectué un moyennage des valeurs. La figure qui suit schématise un exemple du lancement d'une session de mesures.

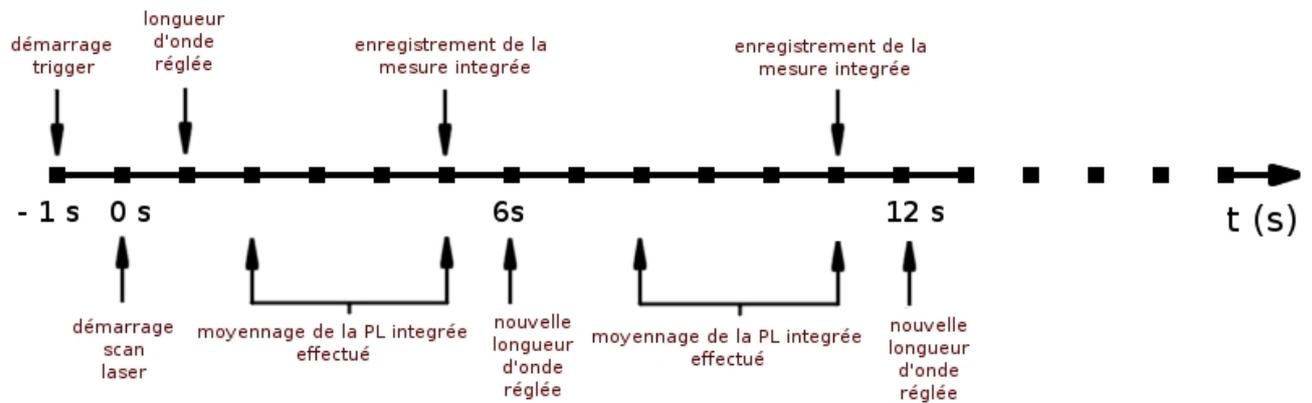


FIGURE 2.5 – Schéma d’une session de mesures, les deux premières étapes (à -1 s et 0 s) correspondent aux actions effectuées manuellement, les autres sont automatiques.

Au final on obtient la courbe du spectre de PLE dont on extrait les points dans un seul fichier. C’est cette méthode qui a été finalement choisie pour réaliser l’ensemble des mesures. Cette méthode permet d’avoir un spectre de PLE avec une résolution spectrale de 1 nm sur l’ensemble du spectre, ce qui constitue un progrès important par rapport à l’ancienne méthode où les points étaient pris tout les 5 ou 10 nm . Cela permet en effet de mettre en évidence des pics qui ne seraient pas apparus avec l’ancienne méthode car présents entre deux points successifs de mesure. Nous avons donc vu que cette nouvelle méthode permet une automatisation de la session de mesure, une meilleure précision et enfin une meilleure résolution des spectres et un gain de temps important.

Chapitre 3

Résultats expérimentaux et discussion

Dans ce nouveau chapitre nous allons voir et discuter les différents résultats de PL et PLE obtenus par la méthode mise au point au cours de mon stage, dans deux systèmes qui sont $SiO_2 : Er$ et $SiN_x : Er$. Nous verrons dans la première section un spectre d'émission de photoluminescence continue dans ces deux systèmes, autrement dit nous observerons les longueurs d'ondes émises par l'échantillon soumis à une excitation à 325 nm . Et dans la seconde section nous nous intéresserons aux spectres PLE de ces systèmes. Autrement dit nous nous placerons à une longueur d'onde de détection donnée ($1.54 \mu\text{m}$) et nous observerons la variation d'intensité émise en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

3.1 Photoluminescence de l'erbium dans les systèmes $SiO_2 : Er$ et dans $SiN_x : Er$

Dans cette première section, nous allons voir les spectres de photoluminescence de deux types d'échantillons à savoir $SiO_2 : Er$ et $SiN_x : Er$. Lorsque nous effectuons une expérience de photoluminescence nous excitions les échantillons avec un laser continu. Ici, nous avons choisi un laser d'une longueur d'onde de 325 nm . Nous choisissons cette longueur d'onde car nous souhaitons mettre en évidence les phénomènes d'excitation indirecte via les $nc - Si$, qui absorbent fortement à 325 nm . Pour ce faire, nous prenons donc soin de choisir une longueur d'onde non résonnante avec les ions Er^{3+} afin d'éviter l'excitation directe. Les résultats obtenus sur les deux échantillons sont présentés sur la figure qui suit :

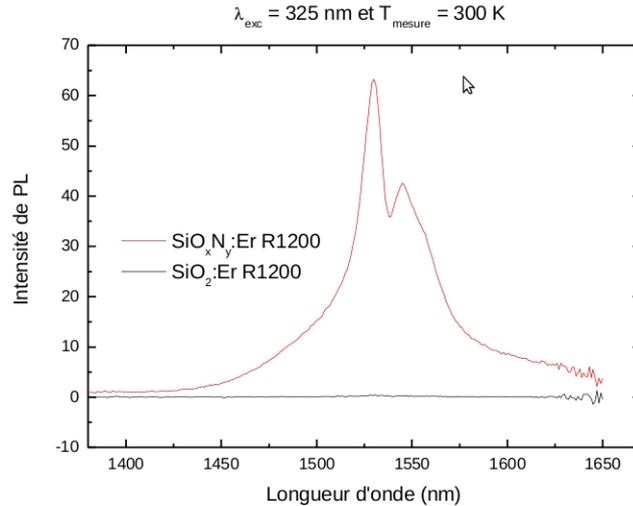


FIGURE 3.1 – Spectre de photoluminescence des échantillons $SiO_2 : Er$ et $SiN_x : Er$

Nous pouvons donc constater que l'échantillon de $SiO_2 : Er$ n'émet aucune lumière, autrement dit que l'ion Er^{3+} n'est aucunement excité que cela soit de manière directe ou indirecte. En revanche l'échantillon $SiN_x : Er$ présente une large bande autour de $1,54\mu m$ qui est la fameuse transition de l'erbium que nous avons vu plus haut ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Nous pouvons donc en déduire qu'il y a des phénomènes d'excitation indirecte de l'erbium important dans $SiN_x : Er$ et pas dans $SiO_2 : Er$.

Pour expliquer les deux résultats expérimentaux précédent, il faut savoir que nos échantillons subissent un traitement thermique. Les échantillons sont en effet recuits, ici les deux échantillons sont recuits à $1200\text{ }^\circ C$. Le fait de recuire les échantillons a pour effet de modifier la structure des échantillons. Les atomes se réorganisent pour former du SiO_2 et du Si pur. Nos échantillons de $SiO_2 : Er$ ne comporte pas d'atome de Si en excès, en effet ici la composition est stœchiométrique et par conséquent le fait de recuire l'échantillon n'a pas d'effet. En revanche dans le cas du SiN_x la composition n'est pas stœchiométrique. La composition est la suivante :

- 12,5 % de Si lié dans la phase SiO_2
- 18 % de Si lié dans la phase Si_3N_4
- 20,5 % de Si lié à Si

Dans cet échantillon, il y a 40,2 % de silicium en excès.

Il y a donc dans ce type d'échantillon du Si en excès et sous l'effet du recuit de l'échantillon celui ci se combine pour former des nanocristaux de Si. Ce phénomène

explique bien la non présence de photoluminescence dans le premier échantillon alors que dans le second l'erbium subit une excitation indirecte par le biais des nanocristaux formés au moment du recuit.

Nous allons maintenant voir, dans la prochaine section, les spectres PLE effectués sur ces deux échantillons.

3.2 Spectres d'excitation de photoluminescence dans les systèmes $SiO_2 : Er$ et dans $SiN_x : Er$

Nous allons maintenant étudier les spectres de PLE des échantillons que nous venons de voir. Pour ce faire nous nous sommes placés en détection sur la bande $1,54 \mu m$ d'émission de l'erbium et avons fait varier la valeur d'excitation de 410 nm à 710 nm.

Spectre de PLE de l'échantillon $SiO_2 : Er$

Sur l'échantillon $SiO_2 : Er$ voici les résultats obtenus

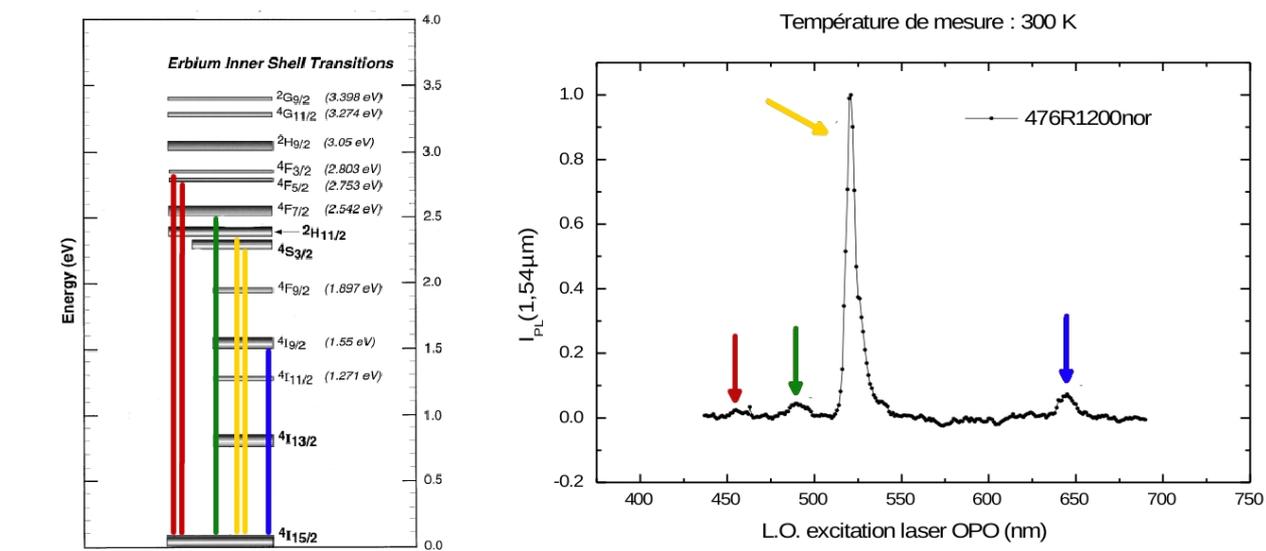


FIGURE 3.2 – Spectre de PLE des échantillons $SiO_2 : Er$, longueur d'onde de détection = $1,54 \mu m$, longueur d'onde d'excitation [410 nm,710 nm]

Nous constatons la présence de 4 pics. Le pic à la longueur d'onde d'excitation 456 nm correspond à l'excitation directe de $Er^{3+} 4I_{15/2} \rightarrow 4F_{3/2,5/2}$, celui à 494 nm correspond à l'excitation directe $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{7/2}$, celui à 525 nm correspond à l'excitation directe $4I_{15/2} \rightarrow 2H_{11/2}$. Nous pouvons d'ailleurs remarquer que ce pic est relativement large. Nous pouvons l'expliquer par le fait qu'il y a une autre transition non résolue dans ce

pic, qui est la suivante ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ qui a d'ailleurs été résolue par l'équipe dans des systèmes $AlN : Er$. Il y a enfin un pic autour de 650 nm qui correspond à l'excitation directe ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$. L'intensité détectée correspond donc à l'émission lumineuse à $1.54 \mu m$ suite à une excitation directe suivant ces différentes transitions. Les ions Er^{3+} se désexcite vers le niveau fondamental en repassant par la transition à $1,54 \mu m$ ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Nous pouvons également voir qu'entre ces différents pics la courbe est plate, c'est-à-dire que la valeur d'intensité en fonction de la longueur d'onde d'excitation est nul en dehors de l'excitation directe, ce qui traduit qu'il n'y a pas d'excitation indirecte de nanocristaux. Seule l'excitation directe est vue ici, ce qui est bien cohérent puisque nous nous trouvons dans une matrice de SiO_2 où aucun nanocristal de Si n'est présent.

Pour justifier notre méthode expérimentale, nous pouvons comparer les deux courbes obtenues, l'une avec la première méthode et la seconde avec la nouvelle méthode.

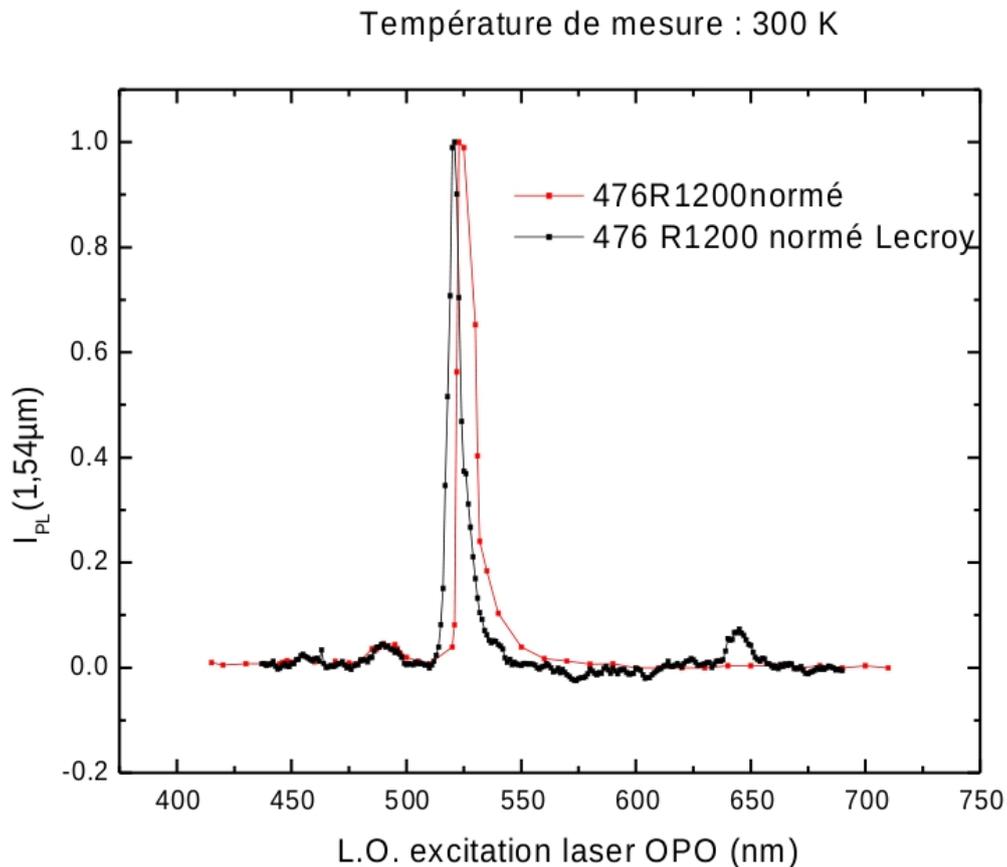


FIGURE 3.3 – Spectre de PLE des échantillons $SiO_2 : Er$, longueur d'onde de détection = $1,54 \mu m$, longueur d'onde d'excitation [410 nm,710 nm], en rouge l'ancienne méthode en noir la nouvelle

Nous pouvons constater qu'avec l'ancienne méthode, nous ne distinguons pas le dernier pic qui se situe en fait entre deux points de mesure.

Spectre de PLE de l'échantillon $SiN_x : Er$

Le spectre de PLE obtenu sur l'échantillon de $SiN_x : Er$ est le suivant :

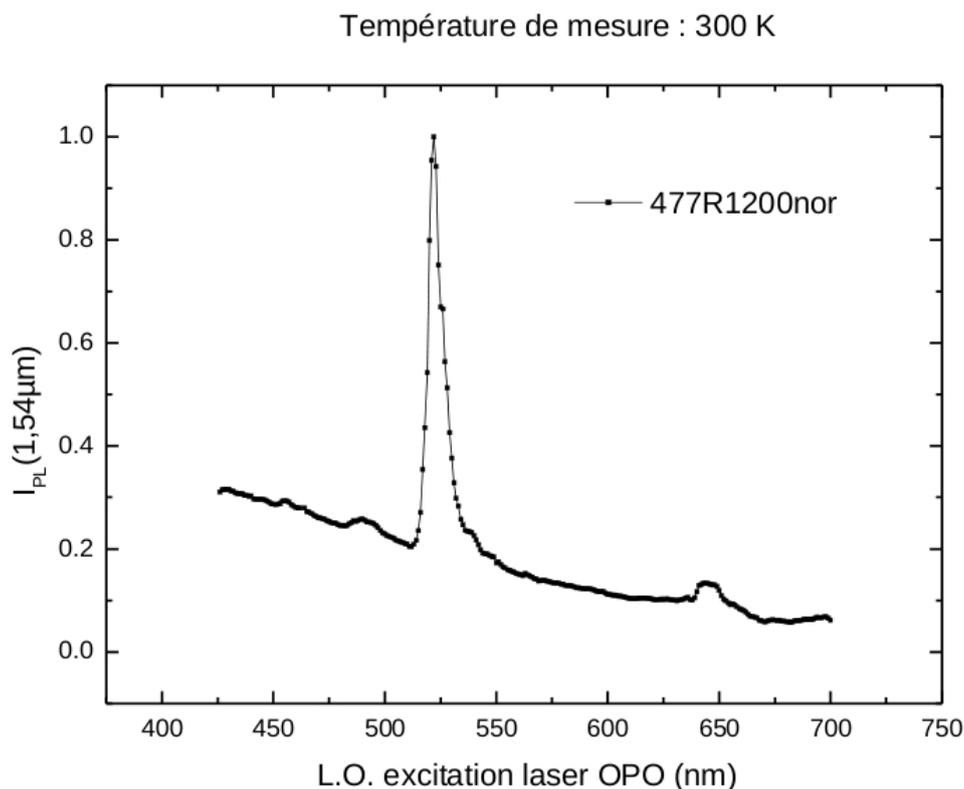


FIGURE 3.4 – Spectre de PLE des échantillons $SiN_x : Er$, longueur d'onde de détection = $1,54 \mu m$, longueur d'onde d'excitation [410 nm,710 nm]

Ici nous observons également les pics qui correspondent à l'excitation directe de l'erbium et aux transitions que nous avons vues plus haut, bien que le premier pic est difficilement discernable. En revanche nous pouvons voir que le spectre n'est plus du tout plat, l'intensité augmente lorsque l'on diminue la longueur d'onde d'excitation. La présence de cette intensité lumineuse supplémentaire dans le spectre traduit la présence de nanocristaux de silicium dans l'échantillon ce qui est cohérent avec ce que nous avons dit plus haut, puisqu'ici l'échantillon n'a pas de composition stœchiométrique avant le traitement thermique, ce qui entraîne la formation de nanocristaux de Si au moment du recuit. La bande large qui s'étend de 410 à 700 nm est liée à l'absorption par les $nc - Si$

de l'excitation, qui est suivie d'un transfert d'énergie vers les ions Er^{3+} .

Nous pouvons enfin comparer les deux spectres de PLE obtenus avec des spectres non normalisés pour comparer les deux intensités :

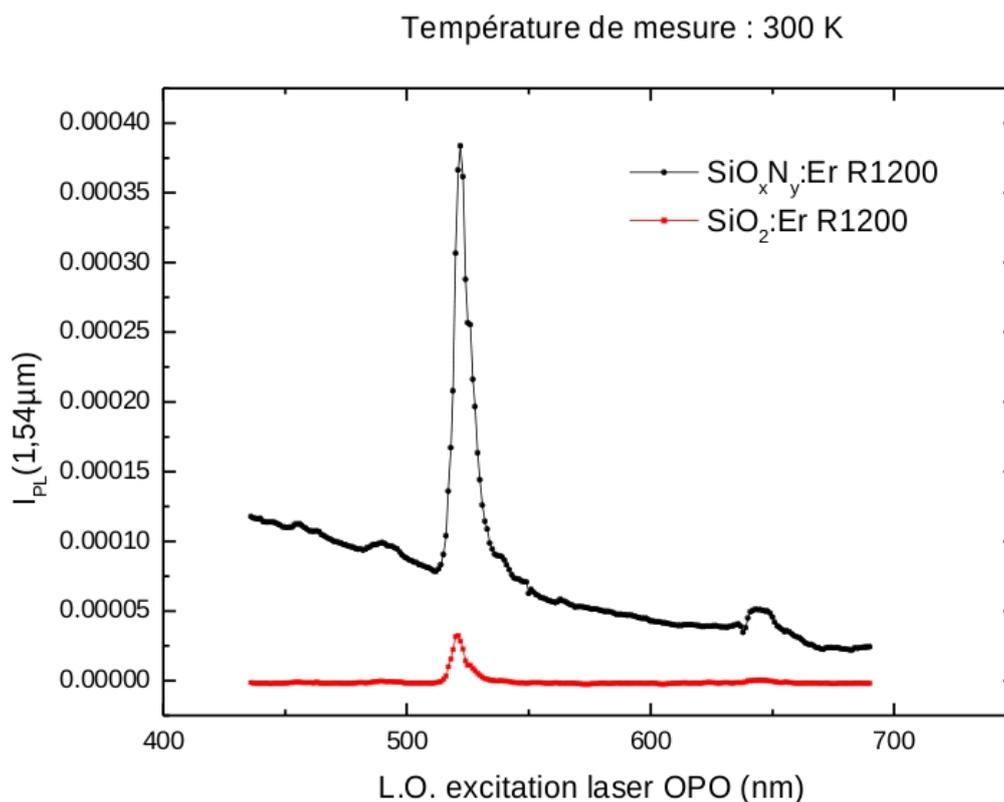


FIGURE 3.5 – Spectres de PLE des échantillons $SiO_2 : Er$ et $SiN_x : Er$ non normalisés, longueur d'onde de détection = $1,54 \mu m$, longueur d'onde d'excitation [410 nm,710 nm]

On constate donc bien ici que la présence des nanocristaux a pour effet d'exciter de façon indirect les ions Er^{3+} présents dans la matrice. Cette excitation est due aux phénomènes de transfert d'énergie que nous avons vus au travers du modèle de Franzó et al. dans le chapitre 1.

Arrivés au terme de ce chapitre, nous avons vu que les expériences de spectroscopie d'excitation de photoluminescence nous permettaient de mettre en évidence les transitions électroniques qui se produisent dans les ions de Er^{3+} présents dans des matrices SiO_2 et SiN_x . Nous avons également mis en évidence la capacité pour des nanocristaux de Si de transmettre par des processus complexes leur énergie aux ions Er^{3+} et d'ainsi

exacerber la photoluminescence de ceux-ci.

Conclusion

Au travers de ce rapport, dans le cadre du modèle de confinement quantique, nous avons d'abord vu l'existence des phénomènes de couplage entre des nanocristaux de silicium et le dopant. Ce modèle nous a montré qu'un semiconducteur à bande interdite indirect était capable, lorsque ses dimensions étaient réduites, d'avoir un taux de recombinaison des paires électrons-trous bien plus important qu'à l'état massif. L'augmentation de l'énergie excitronique dans le *Si*, dû au confinement quantique permet un transfert d'énergie à l'erbium via les mécanisme complexes décrit dans le modèle de Franzó et al.

Outre l'explication de ces phénomènes apparaissant dans les nanostructures, nous avons pu décrire la technique de spectroscopie d'excitation de photoluminescence, et voir les étapes de mise en place d'une nouvelle méthode expérimentale. Le développement de cette méthode, décrite dans ce rapport, a permis d'automatiser la prise de mesure et ainsi d'avoir une résolution plus fine et régulière des spectres PLE. Elle a passé avec succès les tests réalisés sur les matrices dopées à l'erbium décrites dans ce rapport, et permet même de montrer des pics que nous ne voyons pas avec l'ancienne méthode.

Nous avons enfin vu dans une dernière partie les résultats des spectres de PLE réalisés sur des échantillons de *SiO₂* et de *SiN_x* dont l'interprétation était bien en accord avec les principes énoncés plus haut, à savoir que la présence de nanocristaux de Si permettait le transfert d'énergie vers les ions erbium augmentant ainsi l'intensité d'émission.

La compréhension de ces mécanismes avec le dopant erbium ainsi que la mise en place d'une nouvelle méthode expérimentale fiable, permettant la réalisation de spectre de PLE précis et résolu, permet donc la recherche sur de nouveaux dopants, et sera donc en particulier utilisée pour la réalisation de spectres d'échantillons dopés avec le néodyme, autre terre rare, permettant d'autres longueurs d'ondes d'émission.

Annexe

Code source du programme Python de tri des fichiers et valeurs

```
1 # -*- coding: utf-8 -*-
2
3 import string
4
5 #Fonction definissant l'incrementation dans les numeros de fichiers
6
7 def IncremFichiers(IncrementationF, NomFichier, NombreFichiers, premiereincrementationF):
8     n = premiereincrementationF
9     i = 0
10    j = 0
11
12 #Creation et ouverture d'un fichier liste.txt
13
14    Liste = open('Liste.txt', 'a')
15
16 #Boucle de parcours des fichiers
17
18    while n < NombreFichiers:
19        NumerotationFichier = string.zfill(str(n), 5) #Fonction speciale
20                                                #permetant d'ajouter un
21                                                #certain nombre de zero avant
22                                                #avant la numerotation
23
24        NomFichierComplet = NomFichier + NumerotationFichier + '.txt' #Nom complet du fichier en ajoutant
25                                                                    #les variable de type "string"
26
27 #Ouverture d'un fichier de mesure
28
29    Fichier = open(NomFichierComplet, 'r')
30    print 'Fichier', NomFichierComplet, '>>>_OUVERT'
31
32 #Boucle permettant de passer les 4 premieres lignes du fichier correspondant a l'en tete
33
34    while i < 5:
35        Fichier.readline()
36        i = i + 1
37 #Boucle parcourant les 1000 lignes de mesures du fichier et les placant dans le fichier provisoire Liste.txt
38
39    while j < 1000:
40        Ligne = Fichier.readline()
41        Liste.write(Ligne)
42        j = j + 1
43
44 #Nouvelle initialisation des variables de boucle
45
46    i = 0
47    j = 0
48    n = n + IncrementationF
49 #Fermeture du fichier avant reouverture du suivant
50    Fichier.close()
51
52 #Fermeture du fichier provisoire Liste
53
54    Liste.close()
55
56 #Fonction de parcours et lecture des valeurs ecrites dans le fichier provisoire Liste.txt
57
58 def IncremValeurs(IncrementationV, premiereincrementation):
59
```

```

60     Liste = open('Liste.txt','r')
61
62 #Creation et ouverture d'un nouveau fichier final de resultats
63
64     Resultats = open('Resultats.txt','a')
65     n = 0
66     i = 0
67     Ligne = 'Chainededepart'
68
69 #Boucle de premiere incrementation concernant les valeurs
70
71     while i < premiereincrementation - 1:
72         Liste.readline()
73         i = i + 1
74
75 #Creation d'une chaine "string" comprenant toute la ligne du premier resultat (numero de ligne plus
76 #resultat calcul integral)
77
78     PremiereLigne = Liste.readline()
79
80 #On recupere ici via la methode split un tableau des deux valeurs etant initialement separees dans le
81 #fichier par le symbole ","
82
83     ColonnePremiereValeur = PremiereLigne.split(',')
84
85 #On recupere la valeur qui nous interesse c'est a dire la valeur de l'integrale dans la seconde colonne
86 #du tableau l'indicage commençant a 0
87
88     Valeur = ColonnePremiereValeur[1]
89
90 #On ecrit cette valeur dans la console
91
92     print 'Premiere_Valeur=', Valeur
93
94 #On ecrit cette valeur dans le fichier resultat
95
96     Resultats.write(Valeur)
97
98 #Meme boucle que precedemment sauf qu'ici il sagit de l'incrementation generale en valeur et plus de la
99 #premiere incrementation
100
101     while Ligne != "":
102         while n < IncrementationV - 1:
103             Liste.readline()
104             n = n + 1
105
106             Ligne = Liste.readline()
107
108             if Ligne != '':
109                 Colonne = Ligne.split(',')
110                 Valeur = Colonne[1]
111                 print 'Valeur=', Valeur
112                 Resultats.write(Valeur)
113
114             n = 0
115
116     Liste.close()
117     Resultats.close()
118
119 #Section principale du programme
120
121 #Affichage du titre en console
122
123     print '\t\tFichiers_PL'
124     print '\t\t-----'
125
126 #On demande a l'utilisateur le nombre de fichiers au total
127
128     print '\nNombre_de_Fichiers_: ',
129     NF = raw_input()
130     NF = int(NF)
131
132 #On demande a l'utilisateur le Nom des fichiers avant leur numerotation
133
134     print 'Nom_des_Fichiers_(avant_numerotation)_:',
135     NomF = raw_input()
136
137 #On demande la premiere incrementation fichier
138
139     print 'Premiere_incrementation_fichiers_: ',
140     premiereincrementationF = raw_input()
141     premiereincrementationF = int(premiereincrementationF)
142
143 #On demande l'incrementation fichier general

```

```

144 print '\nIncrementation_Fichiers_: ',
145 IncrFichier = raw_input()
146 IncrFichier = int(IncrFichier)
147
148
149 #On demande la premiere incrementation des valeurs
150
151 print '\nPremiere_Incrementation_: ',
152 PrI = raw_input()
153 PrI = int(PrI)
154
155 #On demande l'incrementation des valeurs generales
156
157 print '\nIncrementation_Valeurs_: ',
158 IncrValeurs = raw_input()
159 IncrValeurs = int(IncrValeurs)
160
161 #Toutes ces variables sont entrees on lance les deux fonctions crees precedemment.
162
163 print '\n'
164 IncrFichiers(IncrFichier, NomF, NF, premiereincrementationF)
165 print '\n'
166 IncrValeurs(IncrValeurs, PrI)

```

Code source du programme VBS de l'automatisation des mesures

```

1
2 'Script recuperation de valeur pour PL avec Oscilloscope LeCroy
3 -----
4
5
6 'Introduction valeurs de depart
7
8 'On demande d'inscrire le nombre de mesure qui seront faites
9
10 NbreMesures=inputBox("Nombre_de_mesure_: ", "Etape_1/2")
11 NbreMesures=CInt(NbreMesures)
12
13 'On demande d'inscrire le pas de temps entre deux mesures
14
15 Tps=inputBox("Effectuer_une_mesure_immediatement_apres_le_clic_sur_Ok_puis_toute_les_(en_seconde)",
16 "Etape_2/2")
17 Tps=CInt(Tps)
18
19 'Corps programme
20
21 'Creation d'un objet "app" comme il est decrit de faire dans le manuel de l'oscilloscope, cela permet
22 'une communication entre le programme et l'oscillo
23
24 Set app = CreateObject("LeCroy.XStreamDSO")
25
26 'Creation et ouverture du fichier le 8 est pour Append, creation et ajout dans la suite du fichier
27
28 Set ObjFichier = CreateObject("Scripting.FileSystemObject")
29 Set Resultats = ObjFichier.OpenTextFile("Resultats.PL.txt", 8, True)
30
31 'Modifier P1 en fonction de la sortie (P1, P2, P3, ...) Valeur prise quand on clic sur OK
32 'Le chemin vers une valeur prise par l'oscillo est separe par des points
33 'ex : "app.Measure.P1.Out.Result.Value"
34
35 Valeur = app.Measure.P1.Out.Result.Value
36
37 'On entre la valeur dans le fichier resultat
38
39 Resultats.WriteLine Valeur
40
41 'Boucle d'incrementation temps
42
43 i=0
44
45 Do While i < NbreMesures
46
47 WScript.Sleep Tps*1000
48 Valeur = app.Measure.P1.Out.Result.Value
49 Resultats.WriteLine Valeur
50 i = i + 1
51 Loop
52
53 'Fermeture du fichier Resultats

```

54
55 Resultats .Close

Bibliographie

1. Thèse Syed Sajjad HUSSAIN, Elaboration, caractérisation structurale et luminescence de dépôts AlN dopés Er obtenus par PVD magnétron RF, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2010
2. A.J.Steckl, R.Birkhahn, Appl.Phys.Lett., 73, 1998
3. J.R.Chelikowsky, M.L.Cohen, Physical Review, B14, 556, 1976
4. M.Fujii, M.Yoshiba, S.Hayashi, and K.Yamamoto, J.Appl.Phys., 84(8) :4525-4531, 1998
5. G.Fianzó, D.Pacifici, V.Vinciguerra, F.Priolo and K.Yamamoto, M.Yoshiba, Appl.Phys.Lett., 76 :2167, 2000
6. Wavemaster WavePro 700 Series DDA5005 Serial data analyzer automation manual, LeCroy, 2003