

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>5</b>
<b>1 Vers l'intégration du silicium dans la photonique</b>	<b>9</b>
1.1 Optimisation du rendement optique du silicium : du massif au nano . . .	9
1.1.1 Le silicium massif . . . . .	9
1.1.2 Le silicium nanométrique . . . . .	11
1.1.3 Formation et croissance des nanoparticules de silicium dans la silice	15
1.1.4 Limitations et nécessité d'une autre approche . . . . .	23
1.2 Optimisation via des impuretés optiquement actifs : les terres rares . . .	24
1.2.1 Propriétés générales des terres rares . . . . .	24
1.2.2 Terres rares dans la silice . . . . .	29
1.3 Terres rares dans la silice contenant des nanocristaux de silicium . . . . .	35
1.3.1 Processus d'excitation des ions terres rares par les nanoparticules de silicium . . . . .	35
1.3.2 Corrélation entre structure et propriétés optiques . . . . .	38
1.4 Silicates de terres rares . . . . .	39
1.5 Conclusion et motivation de notre étude . . . . .	42
<b>2 Silice enrichie en silicium et dopée aux terres rares : élaboration &amp; caractérisation structurale et optique</b>	<b>45</b>
2.1 Elaboration des couches minces $SiO_x$ dopées aux terres rares . . . . .	46
2.1.1 Evaporation sous vide . . . . .	46
2.1.2 Pulvérisation magnétron radiofréquence . . . . .	48
2.1.3 Recensement des échantillons de l'étude . . . . .	51
2.2 La sonde atomique tomographique . . . . .	52
2.2.1 Principe de fonctionnement . . . . .	52
2.2.1.1 Evaporation par effet de champ . . . . .	52

## Table des matières

2.2.1.2	Spectrométrie de masse à temps de vol . . . . .	54
2.2.1.3	Reconstruction tridimensionnelle du volume analysé . . .	58
2.2.1.4	Effets de grandissement locaux . . . . .	61
2.2.1.5	Préparation des échantillons . . . . .	63
2.2.2	Méthodes de traitement de données de sonde atomique tomogra- phique . . . . .	66
2.2.2.1	Test statistique d'homogénéité . . . . .	66
2.2.2.2	Identification des précipités . . . . .	69
2.2.2.3	Mesure de composition . . . . .	71
2.2.2.4	Distribution de taille et rayon moyen . . . . .	72
2.2.2.5	Distribution de distances aux premiers voisins (1NN) . .	73
2.3	La photoluminescence . . . . .	74
<b>3</b>	<b>Caractérisation structurale et optique des couches minces <math>SiO_{1,5}</math> dopées</b>	
	<i>Ce</i> . . . . .	<b>77</b>
3.1	Influence du traitement thermique . . . . .	78
3.1.1	Propriétés optiques . . . . .	78
3.1.2	Analyses structurales des couches . . . . .	80
3.1.2.1	Spectrométrie de photoélectron X (XPS) . . . . .	80
3.1.2.2	Sonde atomique tomographique . . . . .	82
3.1.3	Corrélation entre la structure à l'échelle nanométrique et les pro- priétés optiques . . . . .	98
3.2	Influence de la concentration en <i>Ce</i> . . . . .	99
3.2.1	Propriétés optiques . . . . .	99
3.2.2	Sonde atomique tomographique . . . . .	101
3.2.3	Corrélation entre la structure à l'échelle nanométrique et les pro- priétés optiques . . . . .	111
3.3	Mécanismes de précipitation . . . . .	112
3.4	Conclusion . . . . .	116

<b>4</b>	<b>Caractérisation structurale et optique des couches minces <math>SiO_x</math> dopées <math>Er</math></b>	<b>119</b>
4.1	Analyses des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ par sonde atomique tomographique . . . . .	120
4.1.1	Structure à l'échelle nanométrique des échantillons non recuits . .	121
4.1.2	Structure à l'échelle nanométrique des échantillons recuits à $1100^\circ C$	128
4.1.3	Évolution de la structure à l'échelle nanométrique en fonction de la température de recuit . . . . .	136
4.2	L'effet de l'excès de $Si$ sur le mécanisme de précipitation dans $SiO_x$ dopé $Er$ . . . . .	140
4.3	Caractérisations optiques des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ et corrélation avec la structure à l'échelle nanométrique . . . . .	142
4.3.1	Mise en évidence d'un transfert d'énergie entre les nanoparticules de $Si$ et les ions d' $Er$ . . . . .	142
4.3.2	Évolution de l'intensité de $PL$ des ions $Er$ en fonction de la température de recuit pour chacun des échantillons . . . . .	144
4.3.3	Photoluminescence des nanoparticules de $Si$ dans le visible en fonction de la température de recuit pour chacun des échantillons . .	149
4.4	Discussion des résultats . . . . .	151
4.5	Conclusion . . . . .	153
<b>5</b>	<b>Interprétation thermodynamique de la morphologie de nanoparticules de type "snowman"</b>	<b>155</b>
5.1	Généralités sur les particules Janus . . . . .	156
5.2	Stabilité de la morphologie "snowman" . . . . .	160
5.2.1	Énergie surfacique de la configuration "snowman" . . . . .	160
5.2.2	Énergie surfacique de la configuration cœur-coquille . . . . .	163
5.2.3	Diagramme des morphologies . . . . .	164
5.2.4	Estimation des valeurs des tensions de surface . . . . .	169
5.3	Influence du rayon sur la morphologie . . . . .	173

## Table des matières

---

5.4 Conclusion . . . . .	176
Conclusion et perspectives	177
Bibliographie	181

# Introduction générale

Grâce à son abondance naturelle, ses propriétés électroniques et la bonne maîtrise de sa technologie, le silicium est devenu depuis plus de 50 ans la pierre angulaire de l'industrie de la microélectronique. Cette dernière a connu, depuis l'invention du transistor en 1947 par les Américains John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain, un essor permanent et n'a cessé de suivre le triple objectif : miniaturisation, augmentation de la vitesse de fonctionnement et réduction des coûts des composants. Ceci a donné lieu à la fabrication de microprocesseurs extrêmement puissants, complexes et à haute densité d'intégration permettant ainsi le développement des ordinateurs, des téléphones portables, des tablettes, des clés USB, ...

Cependant, cette intégration toujours croissante des microprocesseurs se heurte à un obstacle majeur. En effet, la communication entre puces et entre transistors s'effectue à travers des signaux électriques qui se propagent via des lignes métalliques appelées interconnexions. Aujourd'hui, les temps de calculs caractéristiques des transistors sont bien plus rapides que les temps de propagations du signal électrique dans les interconnexions métalliques. Ce phénomène crée un frein à la miniaturisation des transistors la rendant ainsi presque inutile, du fait que la vitesse globale de calcul du microprocesseur sera limitée par la vitesse du transit de l'information entre les interconnexions. À cela aussi s'ajoutent des problèmes de consommation et de dissipation d'énergie (échauffement par effet Joule). Toutes ces limitations sont essentiellement dues au matériau constituant ces interconnexions (généralement à base de cuivre) et ne peuvent être solutionnées que par l'utilisation d'un matériau alternatif facilement intégrable sur les technologies silicium de la microélectronique.

Une voie prometteuse pour résoudre ce problème consiste à faire transférer l'information non plus par la voie électrique mais de manière optique. Ceci va offrir d'une part une augmentation significative de la vitesse de propagation d'un flux important de données ( $\sim Tb/s^{-1}$ ) et d'autre part une suppression de l'effet Joule et des capacités parasites. C'est dans ce contexte que le domaine de la "photonique à base de silicium"

s'est développé dans les années 80 – 90. De nombreux composants photoniques et optoélectroniques à base de silicium ont déjà été développés, permettant le guidage, la modulation et l'émission de lumière sur substrat de silicium (guides d'ondes, détecteurs, modulateurs, diodes électroluminescentes,...). Une source de lumière efficace à base de silicium, qui permettrait l'intégration monolithique de composants associant les fonctions microélectroniques et microphotoniques sur un même substrat de silicium, reste la seule pièce manquante. En effet, le silicium massif étant un matériau à bande interdite indirecte, ceci a fait de lui un piètre émetteur de lumière empêchant ainsi son application directe dans l'optoélectronique.

Au cours de ces dernières décennies, et après la découverte en 1990 d'une intense émission dans le visible à partir du silicium poreux par L. T. Canham, d'immenses efforts ont été consacrés à l'étude des propriétés d'émission du silicium nanostructuré en faisant un matériau prometteur pour réaliser une source lumineuse compatible avec la technologie de la microélectronique. Malgré toutes les tentatives et les travaux menés jusqu'à ce jour, l'intensité d'émission de ces nanostructures reste trop faible et limitée pour des applications. Une autre approche prometteuse pour surmonter ces obstacles est le dopage des matériaux à base de silicium par des ions optiquement actifs, tel que les terres rares. Cependant, de nombreuses transitions entre états électroniques des terres rares sont interdites. Ceci implique une faible section efficace d'absorption des terres rares par excitation directe. Or, il a été découvert qu'un mécanisme d'excitation indirecte sur quelques terres rares tels que l'erbium et le néodyme par des nanoparticules de silicium peut avoir lieu dans une matrice telle que la silice ( $SiO_2$ ) entraînant ainsi une augmentation de leur intensité d'émission. C'est dans ce contexte que les couches minces de silice riches en silicium et dopées aux terres rares ont suscité un intérêt remarquable.

Cependant, dans ce système, les propriétés optiques des terres rares sont extrêmement sensibles aux caractéristiques de leurs nanostructures. Après deux décennies de recherche sur ce matériau, la nature et la variation relative des phases responsables de changements de luminescence sont encore mal comprises. De plus, de nombreuses interrogations subsistent encore sur la répartition spatiale des terres rares dans la couche

mince qui peut contrôler leurs propriétés optiques. À savoir, soit ces ions sont uniformément distribués, soit ils forment des agglomérats. La cartographie de la distribution des atomes de silicium et de terres rares, ainsi que leur évolution par rapport aux conditions de fabrication et de traitement thermique sont des questions clés pour maîtriser les propriétés d'émission exigées de tels systèmes.

C'est dans ce contexte que notre étude s'inscrit, et pour laquelle nous avons voulu mieux comprendre la nanostructure de ces systèmes afin de la corréler aux propriétés optiques. Deux terres rares différentes ont été étudiées, à noter le cérium et l'erbium. Afin d'appréhender l'ensemble des mécanismes contrôlant la nanostructure, nous avons utilisé la sonde atomique tomographique comme outil de caractérisation. L'influence des paramètres comme l'excès de silicium, la concentration du dopant ou encore le traitement thermique sur la nanostructure ainsi que les propriétés optiques ont été au cœur de notre travail d'investigation.

Ce manuscrit se décompose en cinq chapitres.

Le premier chapitre décrit dans un premier temps l'évolution des propriétés physiques du silicium, du massif au nanométrique. Nous explorons ensuite les propriétés des terres rares. Enfin, nous aborderons les propriétés de luminescence et structurales des terres rares dans les matrices d'oxydes de silicium. En particulier, le cérium et l'erbium dans les films minces de silice.

Le second chapitre sera consacré à la description des méthodes expérimentales utilisées dans ce travail. Nous commencerons par décrire les méthodes employées pour élaborer nos échantillons. Puis, nous détaillerons la procédure d'analyse en sonde atomique de la préparation des échantillons jusqu'au traitement des données.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons à l'étude structurale et optique des couches minces  $SiO_{1.5}$  dopées cérium. Nous essayerons de comprendre le mécanisme de précipitation des atomes de silicium et des ions de cérium dans ce système. Ceci nous permettra de comprendre les propriétés optiques étudiées par photoluminescence.

Le quatrième chapitre sera dédié à l'étude structurale et optique des couches minces  $SiO_x$  dopées erbium. Nous étudions l'effet de l'excès de silicium et du traitement ther-

## Introduction générale

---

mique sur la nanostructure. Les propriétés optiques seront ensuite corrélées et expliquées au regard de la nanostructure.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à une étude thermodynamique de la nanostructure observée afin d'expliquer la morphologie particulière obtenue pour les deux dopants.

En conclusion, nous soulignerons les résultats les plus marquants de cette étude et envisagerons des perspectives de travail à partir de ces résultats.

# Vers l'intégration du silicium dans la photonique

---

## 1.1 Optimisation du rendement optique du silicium : du massif au nano

Le silicium est depuis des années la brique élémentaire de la microélectronique. Son abondance naturelle ainsi que la bonne maîtrise de sa technologie ont fait de lui l'élément de choix de la technologie actuelle. Cependant, ses propriétés physiques, principalement son gap indirect, ont limité son utilisation en optoélectronique et en photonique. Pourtant, le passage à des structures nanométriques à base de silicium engendre des nouvelles propriétés prometteuses pour contourner ces limites.

Dans cette section, les différences fondamentales entre le silicium massif et nanométrique seront exposées. Par la suite, nous discuterons de l'élaboration et des propriétés du silicium nanostructuré afin de mettre en évidence l'évolution des propriétés optiques des systèmes à base de silicium nanométrique. Nous terminerons enfin par les différentes limites et la nécessité d'une autre approche pour intégrer le silicium dans l'optoélectronique compatible avec la technologie silicium.

### 1.1.1 Le silicium massif

Le silicium est l'élément chimique de numéro atomique 14 et de symbole *Si*. Par ses propriétés atomiques, le *Si* est classé dans la famille des semi-conducteurs. Ces derniers sont constitués d'une bande de valence et d'une bande de conduction séparées par une

troisième bande dite interdite ou gap du matériau de largeur  $E_g$  et inaccessible aux électrons. Les matériaux semi-conducteurs peuvent se décomposer en deux grandes catégories : les matériaux à gap direct tel que l'arséniure de gallium ( $GaAs$ ) et les matériaux à gap indirect tel que le  $Si$ . Cette notion de gap direct ou indirect est primordiale pour la compréhension des phénomènes optiques.

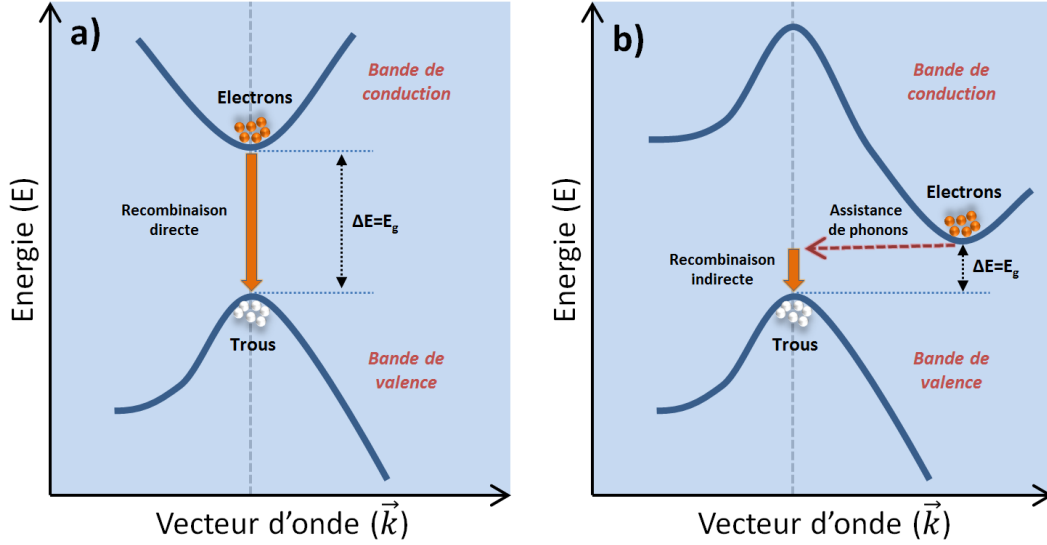


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de la structure de bande d'un semi-conducteur à gap direct a) et indirect b) dans l'espace des vecteurs d'onde.

La figure 1.1 représente la structure de bande d'un semi-conducteur à gap direct (a) et indirect (b) dans l'espace des vecteurs d'onde  $\vec{k}$ . Lorsqu'un électron de la bande de valence absorbe par excitation électrique ou optique une énergie suffisante ( $\geq E_g$ ), il peut passer dans la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence. Ces deux particules de charges opposées sont soumises à l'interaction coulombienne, et se retrouvent liées pour former une paire électron-trou dite exciton.

Dans un semi-conducteur à gap direct (voir figure 1.1.a), le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent sur le même point de l'axe de vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Une transition radiative peut alors avoir lieu lors de la recombinaison de l'électron et du trou possédant le même vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Un photon dont l'énergie correspond à l'énergie de gap ( $E_g$ ) entre les deux bandes est ainsi émis. À l'opposé, dans le cas où le maximum de la bande de valence ne coïncide pas avec le minimum de la

### 1.1. Optimisation du rendement optique du silicium : du massif au nano

---

bande de conduction, comme illustré sur la figure 1.1.b, on parle de semi-conducteur à gap indirect. Les transitions optiques de la bande de conduction vers la bande de valence nécessitent l'intervention des phonons afin de conserver la quantité de mouvement. Dans un tel système à trois corps, à savoir électron, trou et phonon, le taux de recombinaison radiatif est très faible. Ainsi, le silicium massif est un piètre émetteur de lumière ayant un faible rendement radiatif (environ  $10^{-6}$  à température ambiante).

#### 1.1.2 Le silicium nanométrique

Le silicium poreux a été élaboré et décrit pour la première fois en 1956 par A. Uhlir [1]. En revanche, l'intérêt de la communauté scientifique pour ce matériau n'a été suscité que 34 ans plus tard grâce aux travaux de L.T. Canham [2]. En effet, il découvre l'émission dans le rouge et à température ambiante du silicium poreux lorsqu'il est soumis à un rayonnement UV [2]. Depuis, le silicium nanostructuré a pu être envisagé comme émetteur de lumière.

Les propriétés optiques du silicium poreux découlent directement de sa structuration nanométrique. Dans son étude, Canham montre l'existence d'une dépendance entre la taille des pores et la longueur d'onde des photons émis. Il montre un décalage de la luminescence vers les faibles longueurs d'onde (blue-shift) lorsque la taille du silicium est réduite jusqu'au nanomètre. Ce phénomène est dû à des effets de confinement quantique qui apparaissent lorsque les dimensions d'une nanostructure semi-conductrice sont plus petites qu'une taille caractéristique, appelée rayon de Bohr excitonique (environ  $4,3 \text{ nm}$  dans le silicium massif cristallin [3]). Ce phénomène peut être expliqué par le principe d'incertitude d'Heisenberg donné par l'équation 1.1 :

$$\Delta X \cdot \Delta P \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.1)$$

Avec  $\hbar$  la constante de Planck et  $\Delta X$  et  $\Delta P$  l'écart-type de la position et de l'impulsion respectivement. La réduction de la taille du silicium diminue l'écart type sur la position des électrons et les trous dans la structure, provoquant ainsi une augmentation de

l'incertitude des impulsions des porteurs de charge. Lorsque les dimensions du silicium sont suffisamment réduites, l'incertitude des impulsions des porteurs de charge dépasse la différence entre l'état initial et l'état final des vecteurs d'ondes. Après avoir assoupli l'exigence de la conservation de l'impulsion, des transitions dites "quasi-direct" peuvent avoir lieu (voir figure 1.2). Ainsi, des recombinaisons radiatives peuvent se produire sans médiation de phonons augmentant ainsi significativement l'efficacité d'émission de lumière de la matière.

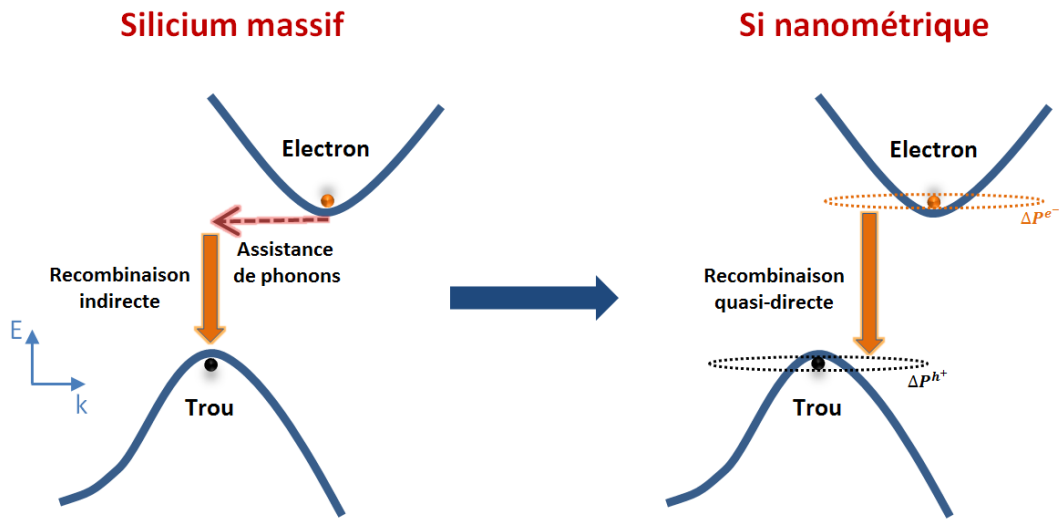


FIGURE 1.2 – Confinement quantique dans une nanoparticule de silicium.

En addition à l'accroissement du taux de recombinaison radiative, la théorie du confinement quantique prévoit également une augmentation du gap (augmentation de l'énergie d'émission) lorsque la taille des agrégats de silicium diminue [4, 5]. Les niveaux électroniques, qui présentent une bande quasi-continue pour le semi-conducteur massif, deviennent discrets pour le nanocristal et la bande interdite s'élargit avec la diminution de la taille de la particule sphérique (voir figure 1.3). Cette nanostructure sphérique peut être considérée comme une boîte quantique décrite comme un puits de potentiel avec une barrière d'énergie infinie. Pour une particule libre, de masse effective  $m^*$ , confinée dans un puits de potentiel à une dimension de largeur  $d$ , les vecteurs d'onde  $(k_n)$  permis pour

### 1.1. Optimisation du rendement optique du silicium : du massif au nano

la particule sont décrits par l'approximation des masses effectives :

$$k_n = \frac{n\pi}{d}, (n = 1, 2, 3...) \quad (1.2)$$

Et les niveaux d'énergie discrets pour les porteurs libres confinés ( $E_n$ ) sont :

$$E_n = E_g + \frac{k_n^2 \hbar^2}{2m^*} = E_g + n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), (n = 1, 2, 3...) \quad (1.3)$$

Où  $E_g$  est l'énergie de gap du matériau massif,  $\hbar$  la constante de Planck réduite et  $m_e^*$  et  $m_h^*$  les masses effectives des électrons et des trous respectivement. Cette augmentation du gap est responsable du décalage de la luminescence vers les faibles longueurs d'onde lorsque la taille du silicium est réduite [2, 6, 7].

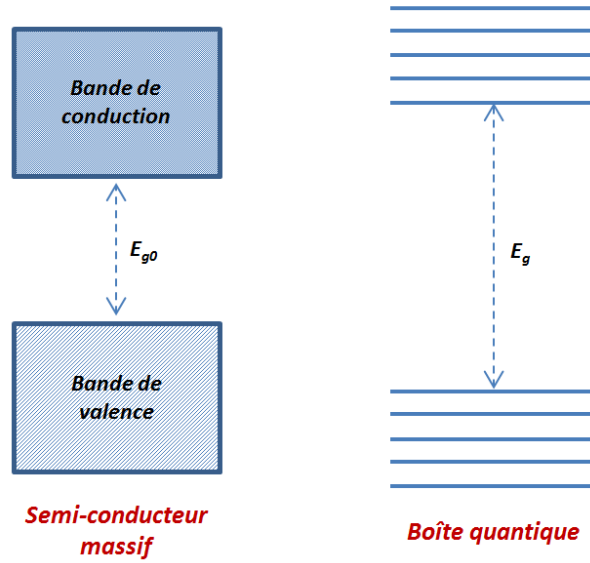


FIGURE 1.3 – Illustration de l'effet de confinement quantique dans la structure de bande d'énergie.

La figure 1.4 présente la dépendance du gap optique en fonction du diamètre des nanoparticules de *Si* (*nps – Si*) mesuré par différents auteurs. Ces échantillons ont été élaborés selon des techniques différentes et ne possèdent pas les mêmes états d'interface. Nous observons une augmentation du gap optique lorsque la taille des *nps – Si* diminue. La structure et la composition des interfaces *nps – Si/matrice* (liaisons hydrogène,

liaisons Si-O,...) jouent un rôle de plus en plus important sur le gap lorsque la taille des particules diminue. Pour réaliser le confinement quantique, les nanostructures de silicium sont insérées dans des matrices diélectriques à large bande interdite telle que  $SiO_2$  ( $\sim 9$  eV) ou  $Si_3N_4$  ( $\sim 4,6$  eV). Ces matrices jouent le rôle de la barrière de potentielle.

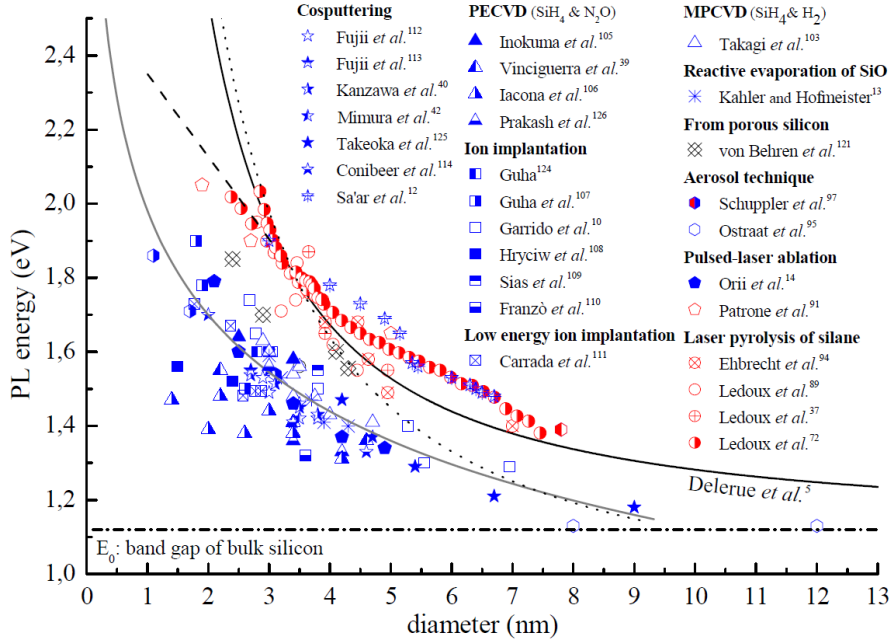


FIGURE 1.4 – Données expérimentales sur la variation du gap optique en fonction de la taille des nps – Si pour plusieurs techniques d'élaboration. Tiré de [8].

Il a été également mis en évidence que les états de surface pouvaient agir comme des voies de recombinaisons radiatives ou non-radiatives. Par exemple, les liaisons pendantes, en particulier à l'interface  $nps - Si/SiO_2$ , agissent comme des centres de piégeage d'électrons et suppriment la probabilité de recombinaison radiative. La passivation à l'hydrogène est souvent utilisée pour mettre fin à ces liaisons pendantes et ainsi maximiser l'émission de lumière [9, 10]. Après passivation, on présume que chaque liaison pendante est liée à un atome d'hydrogène. Par conséquent, la dépendance de l'énergie par rapport à la taille des  $nps - Si$  peut être considérée comme un mode de confinement quantique rigide. Par ailleurs, des niveaux radiatifs localisés peuvent être formés à l'interface  $nps - Si/SiO_2$  en raison de la présence de la liaison  $Si = O$ .

### 1.1. Optimisation du rendement optique du silicium : du massif au nano

---

En conclusion, pour obtenir un matériau nanostructuré de silicium avec une forte émission lumineuse, il est important de contrôler la taille des nanoparticules ainsi que de manipuler leurs états de surface.

#### 1.1.3 Formation et croissance des nanoparticules de silicium dans la silice

Comme il a été mentionné dans le paragraphe précédent, la première mise en évidence d'une luminescence à température ambiante et dans le visible du silicium a été obtenue dans le silicium poreux. Ce dernier est obtenu par une attaque électrochimique de la surface d'une plaquette de silicium cristallin par une solution comprenant principalement de l'acide fluorhydrique. Malgré ses propriétés de luminescence excellentes, le silicium poreux souffre d'une mauvaise stabilité mécanique et chimique qui peuvent entraîner une dégradation de ses propriétés optiques [11, 12]. En conséquence, son intégration dans la technologie silicium est rendue difficile.

Depuis, plusieurs tentatives ont eu lieu pour les faire croître soit directement à partir d'une phase gazeuse ou indirectement par recristallisation au sein d'une matrice. Une approche couramment employée est de produire du silicium nanostructuré dans une matrice de silice (matrice isolante et transparente) pour exploiter la qualité et la stabilité de l'interface  $SiO_2/Si$  et l'amélioration des propriétés d'émission du confinement quantique du silicium.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour élaborer les nanocristaux de  $Si$  dans la silice. Les plus largement utilisées sont basées sur le dépôt de films de silice sous-stœchiométriques, avec un excès de  $Si$  contrôlé, suivi d'un recuit à haute température [13, 14]. Le recuit provoque une séparation entre les deux phases constitutives, à savoir,  $Si$  et  $SiO_2$ , avec la formation de nanocristaux de  $Si$ . Ceci est conforme au diagramme de phase  $Si - O$  établi par Schnurre *et al.* et présenté sur la figure 1.5 [15]. Ce diagramme montre bien que la silice sous stœchiométrique  $SiO_x$  n'est pas stable d'un point de vue thermodynamique en dessous de  $1687K$ . Elle se décompose en deux phases : du silicium pur  $Si$  et de la cristobalite ( $SiO_2$ ) en dessous de  $1687K$  (voir figure 1.5.a) et du silicium

pur  $Si$  et de quartz en dessous de  $1145K$  (voir figure 1.5.b). Cette décomposition peut être décrite par l'équation de démixtion suivante :

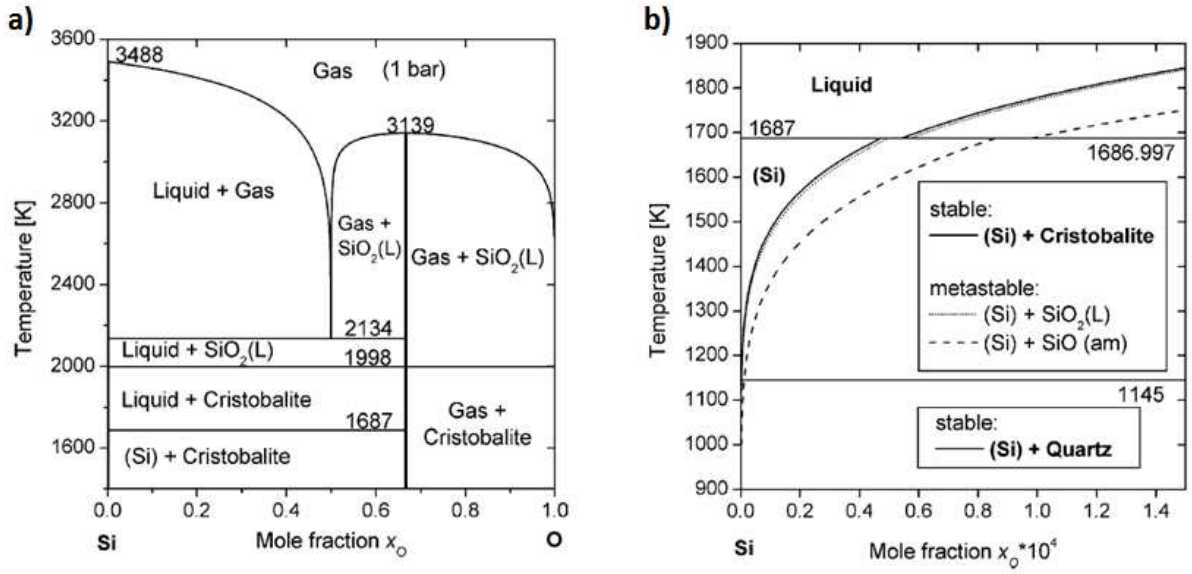


FIGURE 1.5 – a) Diagramme de phase de Si-O. b) Limites de solubilités stables et métastables de l'oxygène dans le silicium. D'après [15].

Par la suite de cette section, nous évoquerons les mécanismes régissant la formation des nanoparticules de  $Si$ , puis nous nous focaliserons sur leurs techniques de fabrication et leurs propriétés.

#### • Germination et croissance des nanoparticules de silicium dans la silice

Comme le diagramme de phase vient de le montrer, le silicium et la silice ne sont pas miscibles. Il suffit donc d'avoir un excès de silicium dans la silice pour former les nanoparticules. Le recuit à haute température apporte l'énergie suffisante au  $Si$  en excès pour germer puis croître comme représenté schématiquement sur la figure 1.6.a. Le rayon critique  $r^*$  à partir duquel un germe commence à croître en suivant les lois de croissance

### 1.1. Optimisation du rendement optique du silicium : du massif au nano

classique est donné par la relation :

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_p} \quad (1.5)$$

avec  $\gamma$  l'énergie interfaciale et  $\Delta G_p$  la force motrice de germination. Cette dernière est mal connue dans les systèmes  $SiO_x$ . Cependant, la limite de solubilité du silicium dans la silice étant quasiment nulle, la force motrice de germination peut être considérée comme quasi infinie. Dans ce cas, le rayon critique de germination est considéré proche de zéro et peut être négligé devant la taille des particules obtenues dès le premier recuit. De plus, toute inhomogénéité locale de composition présente dans le film après dépôt peut être considérée comme un site de germination potentiel qui amènera la croissance d'une particule.

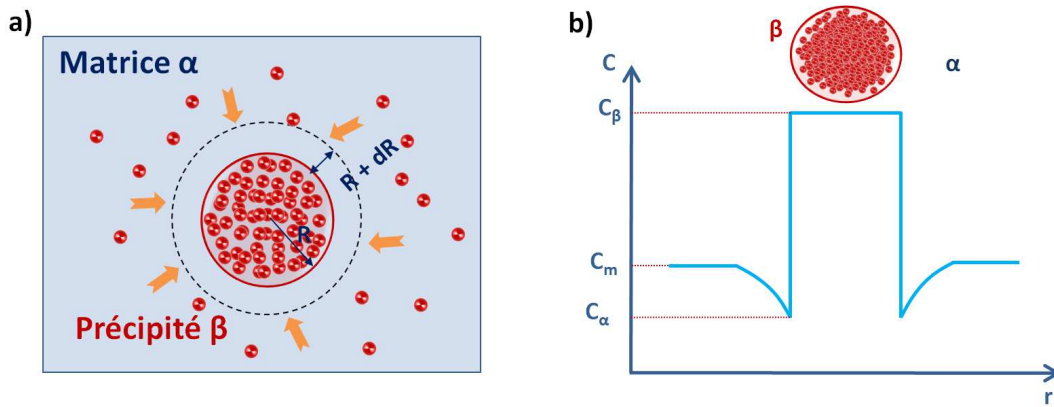


FIGURE 1.6 – a) Schéma présentant le mécanisme classique de croissance. b) Profil de concentration en silicium dans le cas de la croissance classique.

Les espèces chimiques vont alors diffuser au sein du matériau. La vitesse de croissance des  $nps - Si$  dans  $SiO_x$  est contrôlée par les coefficients de diffusion du silicium et de l'oxygène. Cependant, il est indispensable de connaître le mécanisme de croissance ainsi que les coefficients de diffusion afin de contrôler et prédire la taille des  $nps - Si$  formées. Pourtant, le mécanisme de diffusion du silicium et de l'oxygène dans  $SiO_x$  est encore controversé. Certains auteurs affirment que la diffusion dans ce système est contrôlée par la diffusion du silicium [16–18]. D'autres estiment au contraire que c'est la diffusion de

l'oxygène [19, 20]. Tandis que Orlandini *et al.* affirment que c'est une combinaison des deux selon l'excès de silicium [21]. La difficulté vient du fait que la diffusion dans des milieux amorphes, à noter la silice, est encore mal connue. Cependant, un coefficient de diffusion apparent du silicium  $D_{Si}$  peut être estimé.

Pour mettre en équation ce phénomène, il est nécessaire de définir les différents paramètres régissant la diffusion. La matrice ( $SiO_x$ ) riche en silicium présente une concentration d'atomes de silicium  $C_m$  dépendant de l'excès de silicium. A l'équilibre thermodynamique, la matrice ne présente plus d'excès et sa concentration en atome de silicium est  $C_\alpha$ . Enfin,  $C_\beta$  représente la concentration en atomes de silicium dans le précipité. Le nombre d'atomes  $dn_\beta$  consommés de la matrice pour faire croître le rayon du précipité d'une quantité  $dr$  est donné par :

$$dn_\beta = 4\pi r^2 dr (C_\beta - C_\alpha) \quad (1.6)$$

Cette quantité d'atomes consommés peut aussi être exprimée comme un flux d'atomes, noté  $J_\beta$ , traversant la surface du précipité :

$$dn_\beta = 4\pi r^2 |J_\beta| dt \quad (1.7)$$

En utilisant les équations 1.6 et 1.7, l'évolution  $dr$  du rayon du précipité en fonction de temps est donné par :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{|J_\beta|}{C_\beta - C_\alpha} \quad (1.8)$$

En utilisant la seconde loi de Fick exprimée en coordonnées sphériques et en se plaçant en régime stationnaire on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C_B}{\partial r} = 0 \quad (1.9)$$

avec  $C_B$  la concentration en atomes de silicium dans le matériau. On suppose que loin du précipité, la concentration en silicium est celle de la matrice riche en silicium donc  $C_B(r = \infty) = C_m$  alors qu'en sa périphérie immédiate, tout l'excès de silicium est

### 1.1. Optimisation du rendement optique du silicium : du massif au nano

---

absorbé, donc  $C_B(r = R) = C_\alpha$ . Un schéma représentant cette évolution de concentration est présenté dans la figure 1.6 b).

On peut ainsi facilement exprimer le flux  $J_\beta$  en intégrant l'équation 1.9 et en la combinant à la première loi de Fick comme étant :

$$|J_\beta| = D_{Si} \frac{C_m - C_\alpha}{R} \quad (1.10)$$

En remplaçant l'équation 1.10 dans 1.5 on obtient :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{Si}}{R} \frac{(C_m - C_\alpha)}{(C_\beta - C_\alpha)} \quad (1.11)$$

Enfin, par intégration, on obtient l'évolution temporelle du rayon selon :

$$R^2 - R_0^2 = 2D_{Si} \frac{(C_m - C_\alpha)}{(C_\beta - C_\alpha)} (t - t_0) \quad (1.12)$$

Cette équation montre que l'évolution de la taille des nanoparticules avec le temps varie en  $t^{1/2}$ . La théorie de croissance classique repose sur les hypothèses suivantes :

- une densité de précipités faible (les précipités doivent être loin les uns des autres pour ne pas interagir).
- une concentration en silicium constante loin des précipités ( $C_m$  constant) et la composition à l'interface immédiate du précipité est celle de la phase d'équilibre  $C_\alpha$ .
- un coefficient de diffusion des atomes de silicium constant dans l'espace et dans le temps ( $D_{Si}$  constant).

#### • Maturation d'Ostwald : théorie LSW

Une fois que la sursaturation est entièrement consommée, le régime de croissance classique prend fin. En revanche, le rayon moyen des particules continu à augmenter. Ce régime est appelé coalescence ou maturation d'Ostwald (voir figure 1.7.a). Le processus de coalescence est un problème de diffusion complexe. Lifshitz, Slyozov et Wagner ont proposé une approche simplificatrice dans leur théorie classique de coalescence (théorie

LSW) [22, 23].

Contrairement à la croissance pure, la concentration en  $Si$  autour du précipité n'est plus constante et dépend de leur rayon  $R$  (voir figure 1.7.b). Cet effet est connu sous le nom d'effet Gibbs-Thomson. Les petites particules se dissolvent au bénéfice des plus grandes. La distribution de taille évolue continuellement et la taille moyenne des particules augmente. Ce processus conduit généralement à une diminution de la densité numérique de précipités au profit de leurs tailles.

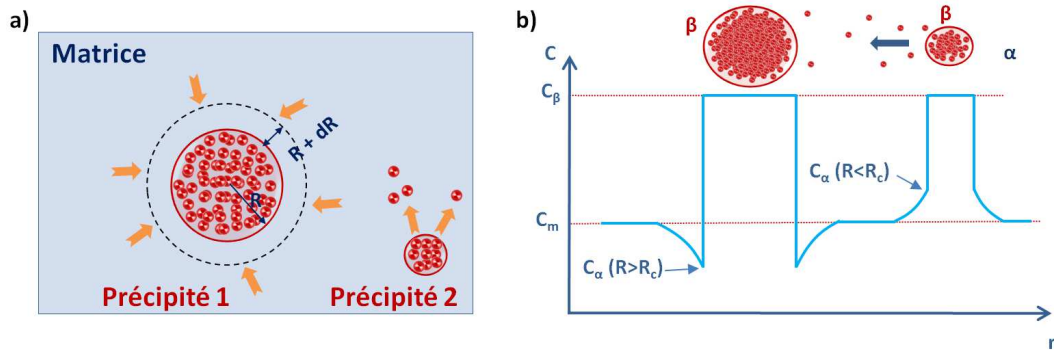


FIGURE 1.7 – a) Schéma présentant la coalescence d'un précipité. b) Profil de concentration en silicium autour de précipités dans le cas de la coalescence.

La théorie LSW repose sur les hypothèses suivantes :

- une sursaturation de la matrice faible.
- le rayon de la plus grosse particule augmente aussi vite que le rayon moyen des particules.

Suivant ces hypothèses, la coalescence des particules de rayon moyen  $R$  est donnée par la relation suivante :

$$R^3 - R_0^3 = \frac{8}{9} \frac{D_{Si} \gamma C_\alpha^\infty V_m (t_2 - t_1)}{R_g T (C_\beta - C_\alpha^\infty)} \quad (1.13)$$

L'évolution de la taille des nanoparticules varie donc en  $t^{1/3}$ . Il faut noter que les interactions entre nanoparticules ne sont pas prises en compte dans ce modèle. Dans la théorie LSW, l'hypothèse de faible fraction volumique n'est pas quantifiée. Plusieurs travaux ont été réalisés afin de comprendre l'effet de l'augmentation de la fraction volu-

### 1.1. Optimisation du rendement optique du silicium : du massif au nano

---

mique. Il a été montré que le taux de coalescence dépend de la fraction volumique [24]. Toutefois il a été observé que l'évolution du rayon moyen des précipités n'est pas affectée et garde le caractère  $t^{1/3}$  sur l'évolution de la taille des nanoparticules en fonction du temps [25].

Par ces lois de croissance décrites précédemment, un coefficient de diffusion d'une espèce chimique peut être estimé à partir de l'évolution de la taille des précipités. Cette dernière peut être décrite et appliquée au  $Si$  dans  $SiO_x$  par la loi de croissance classique et le modèle de la maturation d'Ostwald [26, 27]. En connaissant ainsi le régime de croissance des particules de silicium dans la silice, il est possible d'évaluer un coefficient de diffusion apparent du silicium [28]. Ainsi, des travaux ont été dédiés à la mesure du coefficient de diffusion du silicium dans la silice [29]. Une grande variété des valeurs de  $D_{Si}$  est reportée dans la littérature selon la technique de dépôt, l'excès de  $Si$ , la température, etc ... Roussel *et al.* [27] ont récemment mis en évidence que  $D_{Si}$  dépend fortement de l'excès de  $Si$  initial dans la matrice, qui évolue également pendant la croissance au fur et à mesure de sa consommation.

#### • La décomposition spinodale

En plus de la croissance et la coalescence, un mécanisme dit de décomposition spinodale a été également observé dans la silice enrichie en silicium [30, 31]. Il consiste en la démixtion continue de deux phases  $Si$  et  $SiO_2$ . Ce processus diffère de la nucléation en ce que la séparation de phase due à la décomposition spinodale se produit sous la forme d'ondes de concentrations, et non uniquement au niveau de sites de nucléation. Plusieurs auteurs [30, 31] ont observé la décomposition spinodale dans la silice riche en silicium pour un excès élevé de  $Si$  ( $\approx 30\%$ ). Ils montrent que pour un tel excès, la silice se décompose suivant un régime spinodale plutôt que par un régime de germination/croissance classique [30].

#### • Influence de la matrice sur les propriétés des nanoparticules de $Si$

Comme mentionné précédemment, l'intérêt d'une matrice diélectrique réside en une barrière de potentiel pour les nanoparticules de  $Si$  afin d'assurer le confinement. Cependant, d'autres films diélectriques que la silice peuvent être adoptés. Parmi ces films, le

nitru de silicium riche en silicium  $SiN_x$  a aussi été utilisé [32]. De la même manière que la silice, une décomposition de phase aura lieu entre  $Si$  et  $Si_3N_4$ . Chacune de ces matrices hôtes présentent leurs avantages et inconvénients suivant les applications optiques ou électriques visées. L'oxyde de silicium a le gap le plus grand et donc il présente une barrière de potentiel plus élevée que le nitru de silicium. Les nanoparticules doivent donc être plus proches pour permettre un transport tunnel efficace. Par contre, pour un meilleur piégeage des charges, l'utilisation d'un grand gap peut être privilégiée. Ceci peut être très important pour des mémoires à nanocristaux. L'inconvénient d'une matrice  $SiN_x$  cependant est que l'azote a des caractéristiques néfastes pour les nanoparticules. En effet, il aurait tendance à stabiliser la structure en réduisant la diffusion du silicium de part son caractère triplement lié à la matière [33]. Finalement, le choix de la matrice reste principalement lié à l'application.

### • Les techniques de fabrication des nanoparticules de silicium

Les techniques de fabrication des films de silice enrichie en silicium sont nombreuses et assez variées. Les plus courantes sont la pulvérisation cathodique de  $Si$  et de  $SiO_2$  [34–36], l'implantation ionique de  $Si$  dans une couche de silice [37–39] et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD ou PECVD) [40–42]. La température et la durée du traitement thermique ainsi que la concentration du silicium en excès déterminent la distribution de taille et la nature soit amorphe ou cristalline des particules. Par ailleurs, une autre stratégie qui permet de contrôler de façon plus précise la distribution de taille des  $nps-Si$  a été aussi développée. Elle repose sur l'élaboration et le recuit des super-réseaux  $Si/SiO_2$  ou  $SiO_x/SiO_2$  [6, 43, 44]. L'avantage d'un tel empilement est que la couche de  $SiO_2$  agit comme une barrière de diffusion pour le silicium. En effet, la diffusion du  $Si$  dans  $SiO_2$  est beaucoup plus faible que dans la silice enrichie. Cela permet d'obtenir une distribution de taille presque monodisperse limitée à l'épaisseur de la couche active et donc de mieux contrôler la longueur d'onde de photons émis ou absorbés par le système.

### • Propriétés des nanoparticules de silicium

Les nanoparticules de silicium présentent des propriétés optiques et électriques intéressantes. Ces propriétés sont fortement liées à leurs microstructures et leurs environne-

### 1.1. Optimisation du rendement optique du silicium : du massif au nano

---

ments. La taille des  $nps - Si$  détermine la valeur du gap et donc leur longueur d'onde d'émission (voir figure 1.4) [2, 45]. L'interface et la densité des  $nps - Si$  influent sur l'émission et la quantité de charges stockées [46, 47]. Pour ces raisons, le contrôle de ces paramètres structuraux pendant la fabrication des  $nps - Si$  est crucial. Ainsi, beaucoup de travaux ont été dédiés à l'étude de la nanostructure des  $nps - Si$  tel que la distribution de taille, la densité, la séparation de phase et la croissance [14, 27, 30, 48].

Plusieurs techniques ont été utilisées afin de caractériser la structure de systèmes à base de nanoparticules de silicium telles que la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) [6], en transmission filtrée en énergie (EFTEM) [14, 49, 50], la spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS) [49], la spectrométrie à ionisation secondaire (SIMS) [36], la diffraction de rayons X (DRX) [41] et récemment la sonde atomique tomographique (SAT) [27, 30]. Cependant, les techniques comme le SIMS ou la DRX ne peuvent rendre compte de tous les paramètres importants des systèmes décrits (distribution en taille des nanocristaux, densité de particules, composition des matrices d'oxyde...). La MET apporte une description beaucoup plus précise bien que des difficultés peuvent être observées tels que l'absence de contraste entre les atomes de silicium de la matrice et ceux des précipités, la projection en deux dimensions, la difficulté d'estimer une distribution de taille, etc. A ce jour, la SAT est la seule technique qui a fourni une mesure directe de la composition des matrices enrobant les  $nps - Si$  et qui a permis même de suivre le mécanisme de la séparation de phase dès ses premiers stades [27, 30].

#### 1.1.4 Limitations et nécessité d'une autre approche

Bien que des travaux de recherche aient signalé un gain optique avec des systèmes contenant des nanocristaux de silicium [51, 52], ces derniers n'ont pas d'application en tant qu'émetteur optique à notre connaissance et les résultats restent controversés. Le principal inconvénient est que le domaine spectral d'émission du silicium nanométrique est limité entre 600 et 850 nm. Afin d'obtenir un dispositif d'émission à base de silicium couvrant toute la gamme spectrale, un autre moyen doit être envisagé. C'est cette

approche qui sera discutée dans la section suivante.

## 1.2 Optimisation via des impuretés optiquement actifs : les terres rares

Une voie prometteuse pour élargir l'étendue spectrale d'émission des matériaux à base de silicium est le dopage par des ions optiquement actifs tels que les terres rares. Ces derniers possèdent des propriétés optiques intéressantes qui sont peu sensibles à l'environnement cristallin. Cette section rappelle les propriétés générales des terres rares. Nous passerons ensuite en revue les principales propriétés optiques et structurales des terres rares dans la silice, notamment pour le dopage avec de l'erbium et du cérium.

### 1.2.1 Propriétés générales des terres rares

Les terres rares, également nommées lanthanides, sont situées dans la sixième ligne du tableau périodique de Mendeleïev entre le lanthane et le lutécium comme le montre la figure 1.8. Ces éléments partagent de nombreuses propriétés et ont la même configuration électronique externe de type  $5s^2 5p^6 6s^2$ . Les terres rares révèlent une anomalie exceptionnelle dans leur couche électronique interne  $4f$  qui est partiellement remplie et protégée de l'environnement local par les couches électroniques externes  $5s^2$  et  $5p^6$  pleines (voir figure 1.9). De ce fait, les niveaux d'énergie  $4f$  sont peu sensibles à l'environnement chimique et sont principalement influencés par les interactions spin-orbite plutôt que le champ cristallin appliqué.

La différence dans le nombre d'électrons occupant la couche interne  $4f$  rend chaque élément de terre rare unique ( $4f^n$  avec  $n$  allant de 1 pour le cérium à 14 pour le lutécium). Quand les ions lanthanides sont insérés dans une matrice cristalline ou amorphe, ils existent généralement au degré d'oxydation  $3+$ , mais les degrés  $2+$  et  $4+$  peuvent parfois être rencontrés. Sous excitation électrique ou optique, une luminescence de ces ions peut être générée. Même si quelques espèces bivalentes peuvent présenter de la luminescence (cas du samarium et de l'euporium), les ions de terres rares coordonnés dans l'état  $3+$

## 1.2. Optimisation via des impuretés optiquement actifs : les terres rares

ont le plus grand intérêt car ils montrent une bande lumineuse intense et fine dans de nombreuses matrices hôtes. Cette forte luminescence provient de transitions intra-4*f* puisque le couplage électron-phonon est faible et les ions se comportent efficacement d'une manière similaire à des ions libres grâce au blindage électronique [53].

Rare Earth Elements															Y
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	39
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
Lanthanides															

H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mn	Uu	Uu	Uu				

FIGURE 1.8 – Position des éléments de terres rares dans le tableau périodique. Tiré de [54].

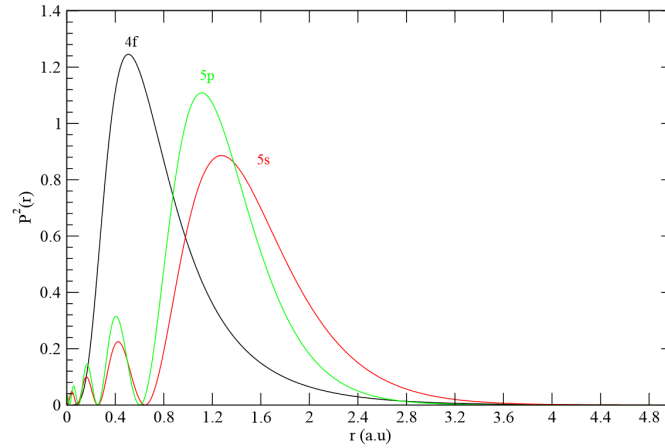


FIGURE 1.9 – Ecrantage de la couche 4*f* par les couches externes 5*s* et 5*p* pour les ions d'erbium. Le schéma présente la densité radiale de probabilité de présence pour les orbitales 4*f*, 5*s* et 5*p*. Tiré de [55].

## Chapitre 1. Vers l'intégration du silicium dans la photonique

Les terres rares couvrent, selon l'élément choisi, une gamme de luminescence allant de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge, par exemple : l'erbium dans l'infrarouge, le cérium dans le bleu, le terbium dans le vert... (voir figure 1.10), faisant ainsi des lanthanides des éléments de choix pour une large gamme d'applications optiques.

Parmi les terres rares, l'erbium et le néodyme ont attiré le plus d'attention. L'intérêt suscité par l'erbium tient à l'essor rapide des télécommunications optiques longues distances dans la mesure où les fibres en silice connaissent un minimum d'atténuation vers 1550 nm qui correspond à la longueur d'onde d'émission de l'ion  $Er^{3+}$ . L'ion  $Nd^{3+}$ , quant à lui, est à la base de la grande majorité des systèmes laser solides actuellement disponibles (ex. :  $Nd^{3+}$ :YAG).

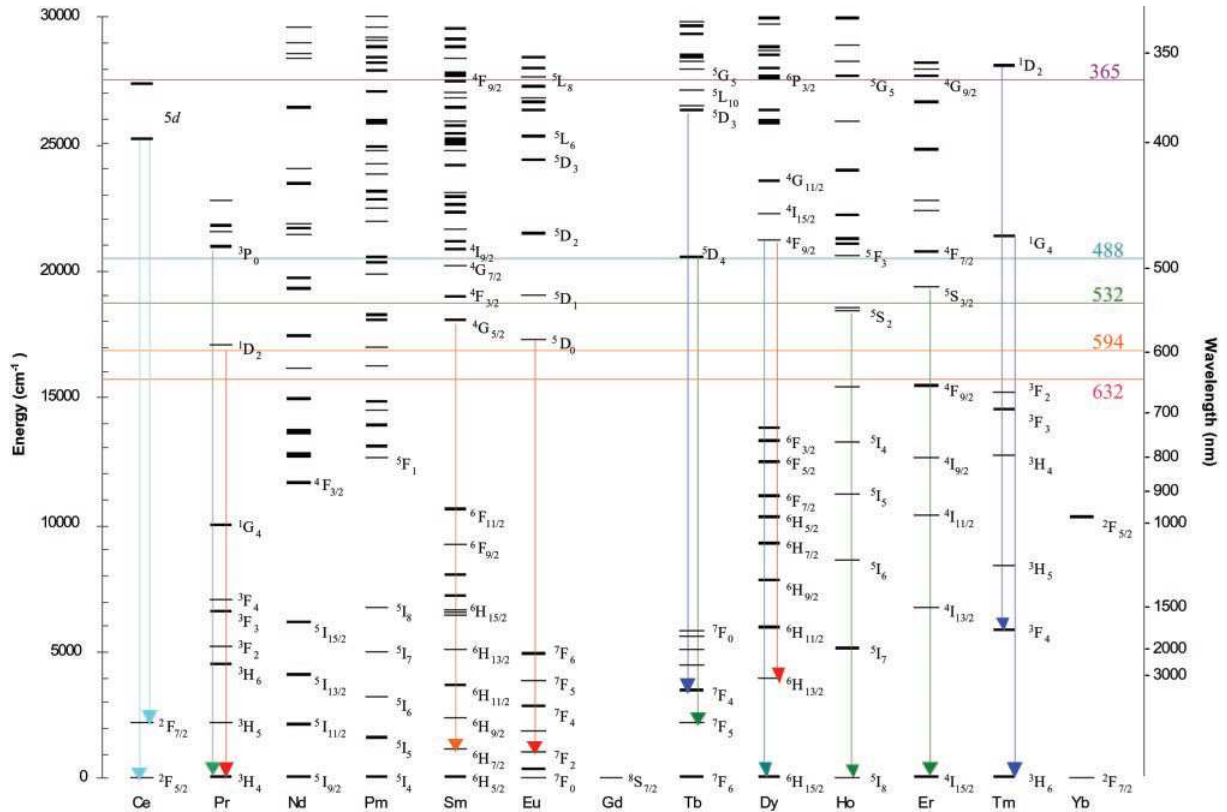


FIGURE 1.10 – Transitions radiatives des terres rares. Tiré de [56].

Les transitions qui ont lieu à l'intérieur de la configuration 4f sont de type dipolaire électrique [57] et se produisent entre états de même parité. D'après la règle de Laporte, elles sont interdites pour un ion complètement isolé [58]. Pourtant, inséré dans une

## 1.2. Optimisation via des impuretés optiquement actifs : les terres rares

---

matrice, l'ion de terre rare réagit avec le champ cristallin permettant ainsi des transitions possibles (voir figure 1.10). Ces dernières possèdent des temps de vie longs de l'ordre la milliseconde [53, 59] et ont donc une intensité de luminescence limitée. De plus, il est difficile d'exciter les terres rares directement à cause des faibles sections efficaces d'absorption des transitions entre niveaux  $4f$  (de l'ordre de  $10^{-21} \text{cm}^2$ ). Parmi les terres rares, les ions de  $\text{Ce}^{3+}$  sont un cas particulier du fait que leurs transitions radiatives se produisent du niveau d'énergie  $5d$  vers le niveau  $4f$ . Ces transitions ont lieu entre des niveaux de parités différentes et sont donc autorisées par les règles de sélection. Par conséquent, elles possèdent un temps de vie court [60], une forte intensité de luminescence et une section efficace d'excitation directe plus grande (de l'ordre de  $10^{-18} \text{cm}^2$ ).

Le paramètre majeur limitant la luminescence des terres rares dans une matrice hôte est leur faible limite de solubilité. Une fois celle-ci dépassée, les ions de terres rares précipitent sous forme de particules ou via la formation d'alliages avec des éléments de la matrice hôte (par exemple des oxydes ou des silicates). Dans de nombreux cas, ces précipités sont indésirables et donnent lieu à une extinction de la luminescence. En effet, dans de tels alliages, la terre rare peut se trouver dans un état de valence optiquement inactif ou la proximité des ions de terres rares l'une de l'autre provoque une augmentation des interactions non radiatives entre ions. La faible limite de solubilité des terres rares dans le matériau hôte, par exemple  $3 \times 10^{17} \text{at.cm}^{-3}$  pour l'erbium dans le silicium [61] et  $10^{18} \text{at.cm}^{-3}$  pour l'erbium dans la silice [53], peut imposer des contraintes technologiques sur l'architecture de dispositif. L'amplificateur à fibre dopée à l'erbium est un exemple courant où des mètres de fibre de silice dopée sont nécessaires pour obtenir un gain optique suffisant en raison de cette limite thermodynamique.

### • Transferts d'énergie entre ions de terres rares

Comme il a été mentionné précédemment, lorsque deux ions de terre rare sont suffisamment proches l'un de l'autre dans une matrice donnée, des transferts d'énergie peuvent avoir lieu. Ces interactions ion-ion ont été étudiées par Förster [62] et Dexter [63]. Dans ces modèles, un ion donneur (D) dans un état excité transfère son énergie à un ion accepteur (A). Il est possible de classer les interactions entre terres rares en

trois catégories principales : les transferts résonnant radiatifs, les transferts résonants non radiatifs et les transferts non résonants non radiatifs.

La figure 1.11 représente trois types de modèles non exhaustif. Dans la migration d'énergie (voir figure 1.11.a), un ion donneur (D) dans un état excité transmet son énergie, d'une manière résonante et sans émission de photon, à un ion accepteur voisin (A). Ce dernier sera alors excité. Bien que dans un tel processus l'énergie soit conservée, la migration d'énergie augmente considérablement la probabilité d'une recombinaison non-radiative conduisant ainsi à une extinction de luminescence [53]. Le processus d'up-conversion coopératif (voir figure 1.11.b) se produit lorsque deux ions se trouvent tous les deux dans un même état excité. Quand l'un des ions se désexcite vers l'état fondamental, l'autre ion peut être promu à un niveau élevé d'excitation. L'ion accepteur se désexcite soit non radiativement, ce qui est le scénario le plus courant dans les verres d'oxydes, soit radiativement en retournant à son état métastable. En revanche, la relaxation croisée (voir figure 1.11.c) se produit lorsqu'un ion (D) dans un état excité supérieur transfère son énergie, en se désexcitant vers un niveau intermédiaire, à un ion voisin (A) qui à son tour sera excité au premier niveau métastable. Cet effet est aussi généralement considéré comme un processus de perte. Un autre mécanisme, similaire à l'up-conversion, qui peut avoir lieu est l'absorption dans l'état excité. Ce dernier n'est pas un phénomène de transfert d'énergie mais il constitue toutefois un effet indésirable pour la luminescence. Ce processus de perte se produit lorsqu'un ion se trouvant dans un état excité est ré-excité vers un niveau supérieur par un photon de longueur d'onde appropriée. Il se désexcite ensuite par le biais d'une relaxation multiphonons ou d'un déclin radiatif.

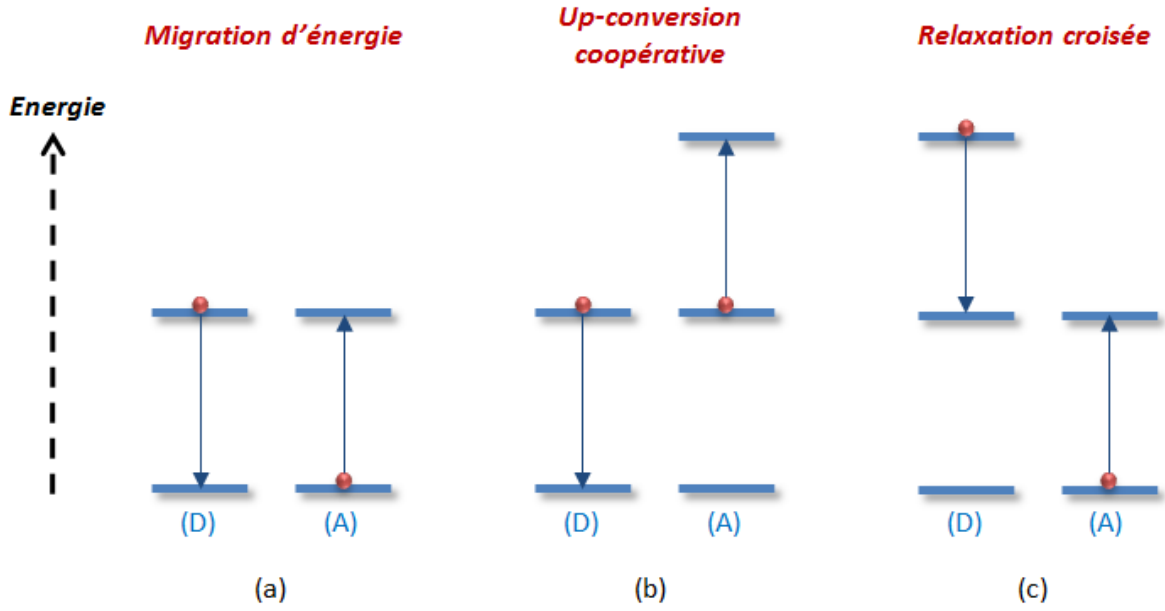


FIGURE 1.11 – Trois types de transfert qui peuvent avoir lieu entre les ions de terres.

### 1.2.2 Terres rares dans la silice

Une conséquence importante des transitions intra- $4f$  partiellement interdites est que les sections efficaces d'absorption des ions des terres rares sont très faibles. Cela rend très difficile l'excitation directe des ions de lanthanides via une excitation optique ou électrique. Par ailleurs, la solubilité des terres rares est très faible dans la silice. Intéressons-nous désormais plus particulièrement aux terres rares que nous allons utiliser au cours de cette thèse, à savoir l'erbium et le cérium.

#### • Cas de l'erbium

La silice dopée à l'erbium est un système très étudié pour des applications dans le domaine des télécommunications. Il est utilisé comme un milieu actif émettant et amplifiant la lumière dans les guides d'onde [64]. L'erbium neutre possède la structure électronique  $[Xe]4f^{12}6s^2$ . Sous sa forme trivalente, l'erbium présente une émission à  $1.54\mu\text{m}$  résultant de la transition intra- $4f$  du niveau excité  $^4I_{13/2}$  vers le niveau fondamental  $^4I_{15/2}$  (voir figure 1.12.a) [65]. Un spectre de photoluminescence caractéristique de l'erbium est représenté sur la figure 1.12.b.

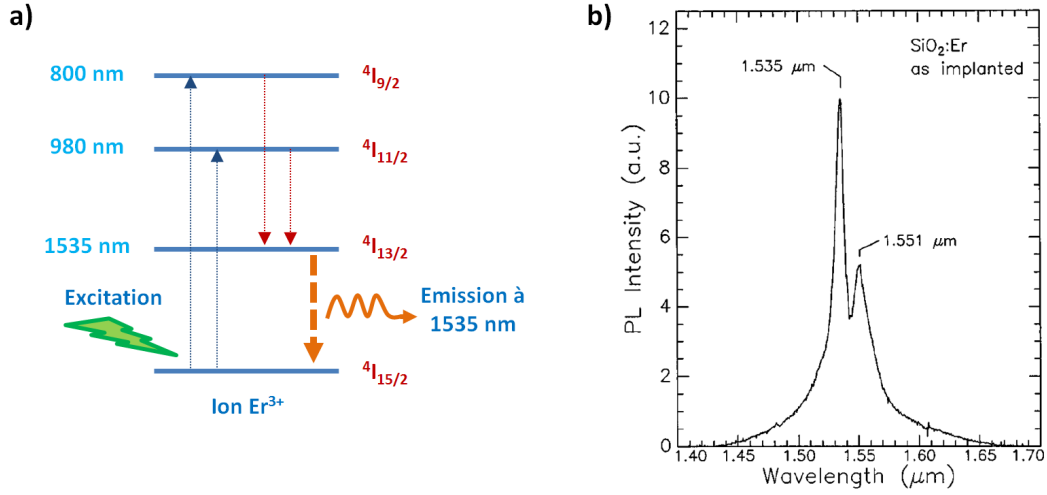


FIGURE 1.12 – a) Schéma des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . b) Spectre de photoluminescence à température ambiante de l'erbium dans la silice [64].

Dans la silice, les ions  $\text{Er}^{3+}$  sont excités d'une façon directe (à  $\lambda = 980 \text{ nm}$ ) et présentent une faible luminescence à cause de la faible section efficace d'absorption directe des ions  $\text{Er}^{3+}$  (de l'ordre de  $10^{-20} - 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) et d'un temps de vie radiatif long (jusqu'à  $14 \text{ ms}$ ) [64]. Cela nécessite donc l'utilisation d'un laser puissant et coûteux. En plus, la solubilité des ions d' $\text{Er}^{3+}$  dans la silice est relativement faible ( $10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$ ). Au delà de cette concentration, des précipités dont la taille peut atteindre une dizaine de nanomètres peuvent être formés et entraîne ainsi une destruction des propriétés optiques dans la plupart des cas. Ce phénomène de précipitation est clairement visible dans la figure 1.13 où des précipités d'erbium ont été formés dans la silice après un recuit  $1h$  à  $1200^\circ\text{C}$  [66]. La formation de ces précipités est préjudiciable à partir de  $\sim 1000^\circ\text{C}$  pour l'émission optique comme le montre la figure 1.14 qui présente l'intensité de photoluminescence et le temps de vie à  $1,54 \mu\text{m}$  en fonction de la température de recuit. Le coefficient de diffusion d' $\text{Er}$  dans  $\text{SiO}_2$  est mal connu. Lu *et al.* [67] ont étudié la diffusion d' $\text{Er}$  dans la silice et ont signalé un coefficient de diffusion de  $4,3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

## 1.2. Optimisation via des impuretés optiquement actifs : les terres rares

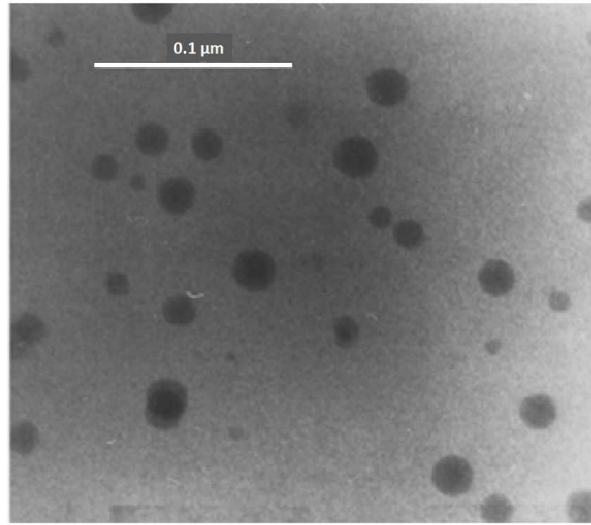


FIGURE 1.13 – Image MET montrant les précipités d’Er formés dans la silice implantée à l’Er (0,1 at.%) après un recuit 1h à 1200°C. Tiré de [66].

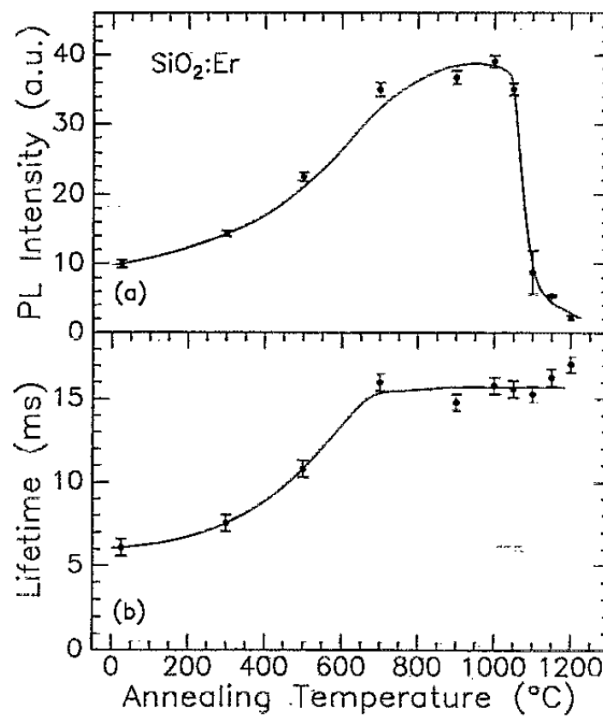


FIGURE 1.14 – (a) L’intensité de photoluminescence à 1,54 μm et (b) le temps de vie en fonction de la température de recuit dans la silice dopée à l’erbium. Tiré de [66].

Par ailleurs, en l'absence de précipitation, des études ont montré que, dans la silice, l'erbium a tendance à s'entourer des six atomes d'oxygène, tel qu'illustré figure 1.15. Ses seconds plus proches voisins étant des atomes de *Si* statistiquement situés à une distance de  $\sim 3.1$  Å. Cette configuration est la plus favorable pour que l'ion Er soit optiquement actif. La combinaison d'une faible solubilité et d'une faible section efficace d'absorption fait que les fibres optiques dopées erbium nécessitent des longueurs de plusieurs mètres pour obtenir un gain nécessaire à l'amplification d'un signal optique à 1.54  $\mu\text{m}$ . Une telle longueur de fibre ne pose pas de problèmes pour les communications entre continents, pays, villes, etc. Par contre cela pose de sérieux problèmes pour amplifier un signal sur une courte distance. Il est donc a priori impossible d'utiliser le matériau *Er : SiO<sub>2</sub>* en tant que matériau amplificateur et/ou à gain pour des dimensions de l'ordre du micromètre.

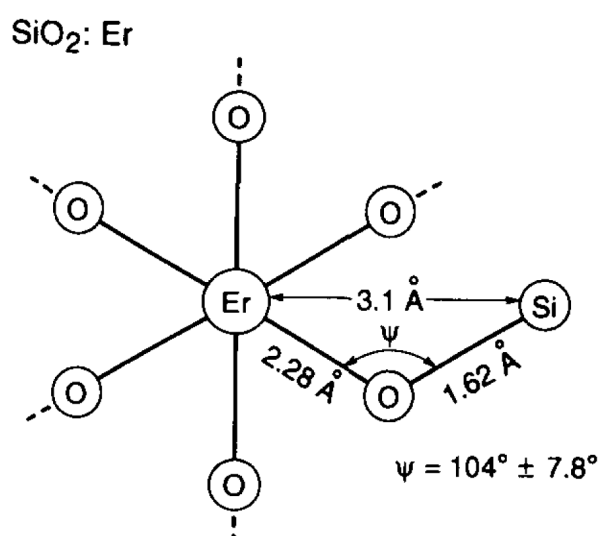


FIGURE 1.15 – Illustration schématique de l'erbium dans sa configuration chimique la plus probable dans la silice. Tiré de [68].

### • Cas du cérium

De nombreuses activités de recherche ont été dédiées à l'étude des propriétés optiques de *Ce* dans la silice. Le cérium neutre possède la structure électronique  $[Xe]4f^15d^16s^2$ . Le  $Ce^{3+}$  présente une émission dans le domaine violet-bleu résultant de la transition entre niveaux  $5d$  et  $4f$  (voir figure 1.16.a). Cette émission peut être importante pour des applications dans le domaine de l'éclairage.

## 1.2. Optimisation via des impuretés optiquement actifs : les terres rares

Contrairement aux autres terres rares, la transition  $5d-4f$  du cérium est autorisée par les règles des parités et elle présente une luminescence plus intense que dans le cas de transitions entre niveaux  $4f$ . Un spectre de photoluminescence caractéristique du cérium dans la silice est représenté sur la figure 1.16.b.

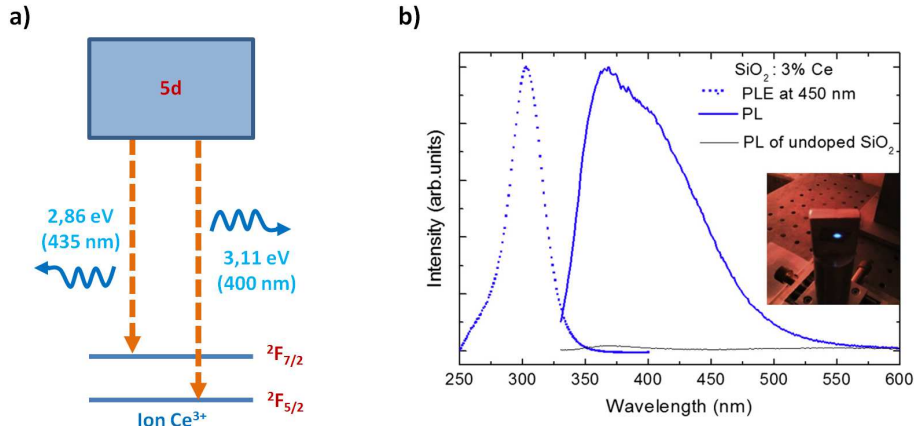


FIGURE 1.16 – a) Schéma des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$ . b) Spectre de photoluminescence à température ambiante du cérium dans la silice. Tiré de [69].

Dans la plupart des travaux réalisés, le dopage de la silice avec du cérium a été fait par méthode sol-gel [60, 70–73]. La majorité des chercheurs s'intéressaient à l'étude des propriétés optiques de  $\text{Ce}$  notamment la photoluminescence. Malashkevich *et al.* [60] observent deux bandes de luminescence de  $\text{Ce}^{3+}$  centrées autour de 380 et 450 nm respectivement. La luminescence a été attribuée à deux principaux types de centre optique : les ions de  $\text{Ce}^{3+}$  ayant des ions de  $\text{Ce}^{4+}$  (380 nm) et de  $\text{Ce}^{3+}$  (450 nm) en plus proches voisins. Dans une autre étude [70], ces auteurs s'intéressent à l'étude de l'influence du recuit sous hydrogène de silice dopée au cérium. Pour des recuits variant entre 800°C et 1000°C, la quantité d'ions  $\text{Ce}^{4+}$  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  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Reisfeld *et al.* [73] caractérisent également la luminescence de silice dopée au cérium obtenue par méthode sol-gel. Ces auteurs observent de la luminescence provenant à la fois du cérium et des défauts de la silice, entre 400 et 450 nm pour une excitation à 337 nm. Le temps

de vie des défauts dans la silice est plus long que celui du cérium. Pour une excitation à 308 nm, une émission est détectée entre 350 et 380 nm et attribuée à  $Ce^{3+}$ . De plus, une perte de luminescence est observée pour une concentration supérieure à 0,5% en cérium. Vedda *et al.* [72] ont élaboré, toujours par méthode sol-gel, 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. Xu *et al.* [71] 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 et 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.* [74] montre qu'à faible température de recuit, la luminescence à 350 nm provient de cérium non inséré dans la matrice. Celle des ions  $Ce^{3+}$  dans la silice est centrée à 450 nm. Cong *et al.* [75] ont élaboré des couches de silice dopées cérium par la pulvérisation par faisceau d'ions et l'implantation ionique. Ces auteurs montrent une forte dépendance des propriétés de luminescence sur la concentration en cérium et les conditions de recuit.

La compréhension complète des caractéristiques de la luminescence du cérium (aussi bien que d'autres terres rares) dans une matrice de silice exige une étude élargie tenant compte de plusieurs aspects du matériau notamment la structure et la morphologie. Dans la littérature, rares sont les travaux qui ont abordé ces aspects. Di Martino *et al.* [76] ont étudié la structure et la morphologie des verres de silice dopés au cérium par spectroscopie Raman, diffraction des rayons X et microscopie électronique. Ils ont mis en évidence la formation des nanoparticules de  $CeO_2$  pour une concentration en cérium supérieure à 0,5% et qui augmentent en taille après recuit sous atmosphère oxydante. La formation de  $CeO_2$  dans la silice dopée  $Ce$  a été également signalée dans une autre étude [77].

### 1.3. Terres rares dans la silice contenant des nanocristaux de silicium

---

D'après toutes ces études, le cérium présente une forte luminescence dans la silice qui varie entre 380 et 450 *nm*. Cette variation dans la longueur d'onde d'émission est liée à l'environnement chimique des ions  $Ce^{3+}$ . Les principales limitations de la luminescence du cérium dans la silice sont la présence de défauts dans la matrice, qui agissent comme des centres de recombinaisons non radiatives, et le passage des ions de  $Ce^{3+}$  sous la forme de  $Ce^{4+}$  optiquement inactif dans des phases qui peuvent se former telle que  $CeO_2$ .

## 1.3 Terres rares dans la silice contenant des nanocristaux de silicium

Dans les deux systèmes présentés précédemment, à noter le silicium nanostructuré et les terres rares dans la silice, des limites peuvent se confronter. En effet, le silicium nanostructuré présente une efficacité de luminescence relativement faible et une longueur d'onde d'émission limitée. Quant au deuxième système, les terres rares possédant des transitions intra-4*f* ont une faible section efficace d'absorption dans la silice. Une façon de contourner ces limites est de combiner les deux approches précédentes. C'est à dire d'introduire des terres rares dans des matrices d'oxydes de silicium contenant des nanoparticules de silicium. Dans ce cas, les ions de terres rares (plus principalement l'erbium) peuvent être excités de façon indirecte via un transfert d'énergie à partir des nanoparticules de silicium. Cette section reprend les principales études faites sur ce système.

### 1.3.1 Processus d'excitation des ions terres rares par les nanoparticules de silicium

La première observation d'une augmentation de l'excitation effective de l'ion  $Er^{3+}$  lorsque celui-ci coexiste avec une nanoparticule de *Si* dans une matrice de  $SiO_2$  a été rapporté en 1994 par Kenyon *et al.* [78]. Plus tard, Fujii *et al.* ont attribué ce phénomène d'excitation indirecte des ions  $Er^{3+}$  à un transfert d'énergie des nanoparticules de *Si* excitées vers les ions d'erbium. Il s'agit d'un transfert résonant de l'énergie entre la

nanoparticule de  $Si$  et le niveau  $^4I_{9/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$ , lequel se désexcite rapidement vers  $^4I_{13/2}$  puis transite au fondamental  $^4I_{15/2}$  avec une émission à  $1.54\ \mu m$ .

Cette excitation indirecte des ions  $Er^{3+}$  par les nanoparticules de  $Si$  a été démontré par la suite par de multiples travaux [79–84]. Dans leur large gamme d'absorption typique, une nanoparticule de  $Si$  absorbe un photon produisant ensuite un exciton confiné au sein de la particule. Un transfert d'énergie rapide aura lieu ainsi vers un niveau excité de l'ion  $Er^{3+}$  voisin, suivi d'une désexcitation radiative à  $1.54\ \mu m$  (voir figure 1.17). Plusieurs modèles ont été développés afin d'expliquer le mécanisme de transfert d'énergie des nanoparticules de  $Si$  vers la terre rare (principalement l'erbium). Des interactions de type dipôle-dipôle [79, 85, 86] et de type échange [87–89] ont été proposés. A ce jour, la nature de l'interaction entre les nanoparticules de  $Si$  et les ion  $Er^{3+}$  reste toujours un sujet de débat malgré que l'interaction dipôle-dipôle soit la plus admise.

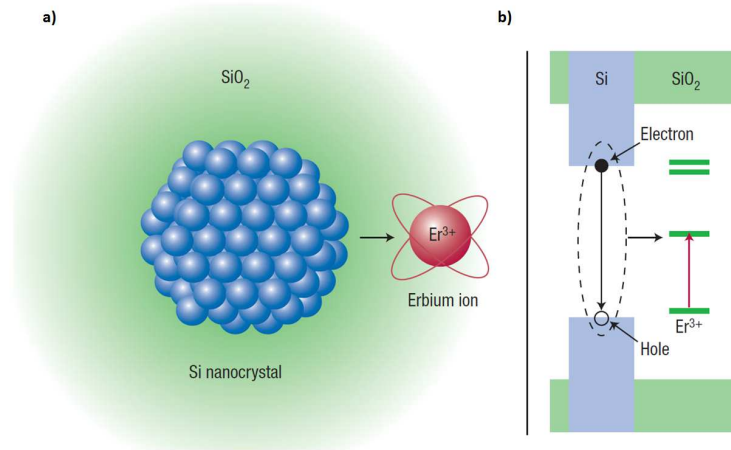


FIGURE 1.17 – Illustration schématique du transfert d'énergie des nanoparticules de  $Si$  vers les ions d' $Er^{3+}$ . a) La fonction d'onde d'une paire électron-trou (exciton) dans une nanoparticule de  $Si$  peut se coupler à un ion d' $Er^{3+}$  proche dans la matrice de silice. b) Les bandes d'énergie pour les nanoparticules de  $Si$  et les ions d'erbium dans une matrice de silice. Une paire électron-trou excitée optiquement dans la nanoparticule peut se recombiner en transférant l'énergie à un ion d'erbium. Ce dernier sera alors excité et puis se désexcite d'une façon radiative. Tiré de [90].

La cristallisation des nanoparticules de  $Si$  n'est pas une condition nécessaire pour que ces dernières transfèrent leurs énergies aux ions de terres rares (à noter pour l'erbium et le néodyme). Plusieurs auteurs ont démontré que pour obtenir une sensibilisation optimale

### 1.3. Terres rares dans la silice contenant des nanocristaux de silicium

---

des ions  $Er^{3+}$  ou  $Nd^{3+}$  par les nanoparticules de  $Si$  [83, 86, 91, 92], c'est la présence d'une grande densité de petites nanoparticules et non la nature amorphe ou cristalline qui est importante. Nous pouvons d'ailleurs nous interroger sur la taille minimale que peut avoir une nanoparticule pour jouer le rôle de sensibilisateur. D'après Fuji *et al.* [93], plus les nanoparticules de  $Si$  sont petites, plus la luminescence des  $Er^{3+}$  est forte. Cependant, pour les petites tailles, la détection devient problématique car il est difficile d'observer des nanoparticules de  $Si$  inférieures à 2 nm par des moyens conventionnels (MET, RX, ...). En revanche, l'efficacité du transfert d'énergie entre un donneur (nanoparticule  $Si$ ) et un accepteur (ion terre rare) est principalement liée à la distance qui les sépare et au recouvrement spectral entre l'émission des ions donneurs et l'absorption des ions accepteurs. La distance critique d'interaction dépend de la nature des nanoparticules de  $Si$  (cristalline ou amorphe). Dans le cas d'une nanoparticule amorphe, la distance critique d'interaction est de l'ordre de 0,5 nm [87, 88] et de l'ordre de 2 à 3 nm [88, 89] pour une nanoparticule cristalline.

A ce jour, le couplage entre les nanoparticules de silicium et les ions de terres rares a été mis en évidence pour l'erbium et le néodyme. En ce qui concerne les autres terres rares et notamment le cérium, il n'y a que très peu d'études concernant l'influence des nanoparticules de silicium sur la luminescence du cérium. La silice contenant un léger excès de silicium et dopée au cérium a été étudiée par Li *et al.* [94]. Récemment, Weimmerskirch-Aubatin *et al.* [95] ont montré que le cérium dans la silice contenant des nanocristaux de silicium est excité de façon directe sans transfert d'énergie. En effet, le cérium ne présente pas de niveau d'énergie résonnant avec les nanocristaux de silicium contrairement à l'erbium et le néodyme, l'absence de couplage est donc attendue. En revanche, d'autres études ont mis en évidence un transfert d'énergie du cérium vers les nanoparticules de  $Si$  [96, 97].

### 1.3.2 Corrélation entre structure et propriétés optiques

Les propriétés optiques des terres rares dans la silice contenant des nanocristaux de silicium sont fortement liées à la microstructure. Pour améliorer le taux d'excitation à  $1,54\ \mu\text{m}$  par exemple, une compréhension de la position des ions *Er* et des nanoparticules de *Si* les uns par rapport aux autres est requise. Un autre aspect, qui peut également contrôler les propriétés optiques, est la répartition des terres rares dans l'échantillon. Soit ces ions sont uniformément répartis soit ils forment des agglomérats. Par conséquent, l'identification spatiale des ions de terres rares et des nanoparticules de silicium aussi bien que son évolution avec la concentration des dopants, l'excès de silicium, la température de recuit... est indispensable pour contrôler les propriétés optiques de ces systèmes.

La corrélation entre la structure et les propriétés optiques est un défi majeur dans les systèmes  $\text{SiO}_x$  dopés aux terres rares. Les techniques conventionnelles de caractérisation structurales comme la spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [98–100], la spectrométrie photoélectronique X (XPS) [101, 102], la spectrométrie Raman [102, 103] et la microscopie électronique en transmission (MET) [83, 86, 104–108] sont souvent employées pour étudier ces systèmes.

Parmi les techniques utilisées, la MET est la seule technique capable de fournir une visualisation directe des éléments présents dans le matériau. Néanmoins, des limites sont également inhérentes à cette technique. Par exemple, dans la MET à haute résolution, l'absence de contraste entre les atomes de silicium de la matrice et ceux des précipités présente une difficulté majeure. Ainsi, une grande partie des nanoparticules de silicium reste invisible : les particules mal orientées et les particules amorphes. De plus, toutes les techniques de microscopie électronique ne fournissent pas de mesure précise de la composition des phases présentes et des états d'interfaces. Aussi, la MET fournit une projection en deux dimensions d'un volume. Ainsi, nous ne pouvons pas préciser strictement la position des terres rares par rapport aux nanoparticules de silicium. A ce jour, la sonde atomique tomographique est la seule technique capable de fournir des informations sur la composition chimique des phases avec une cartographie 3D indiquant la position de chaque atome de l'échantillon.

## 1.4 Silicates de terres rares

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la solubilité des terres rares obtenue à ce jour dans les matériaux à base de silicium est relativement faible ( $10^{16} - 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ ) [109]. De plus, les ions de terres rares (par exemple  $Er^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ) sont optiquement inactifs à des concentrations élevées en raison de la formation des précipités [110, 111]. Ceci est une limite importante à l'amélioration des performances des matériaux à base de silicium dopés aux terres rares.

Récemment, il a été montré que la formation de silicates de terres rares (par exemple  $Er_2SiO_5$ ,  $Eu_2SiO_5$ ,  $Ce_2Si_2O_7$ ) peut améliorer le rendement de photoluminescence des terres rares [112–114]. Dans ces silicates, les ions de terres rares sont optiquement actifs à 100% et la solubilité peut atteindre  $10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$  [115–117]. Les silicates de terres rares sont des composés mixtes de terre rare, de silicium et d'oxygène.

Ces composés ont été principalement mis en évidence pour le cérium sous plusieurs formes  $Ce_2Si_2O_7$  [94, 114, 118–124],  $Ce_2SiO_5$  [119],  $Ce_{4.667}(SiO_4)_3O$  [120] et  $CeSiO_4$  [125]. Le diagramme de phase à haute température de  $Ce_2O_3 - Ce_2Si_2O_7$  est représenté sur la figure 1.18 et montre les domaines d'existence de ces différentes phases. Dans tous ces composés (excepté  $CeSiO_4$ ), le cérium est présent sous forme d'ions  $Ce^{3+}$  optiquement actifs. Pour le disilicate de cérium  $Ce_2Si_2O_7$ , plusieurs polymorphes ont été observés expérimentalement.  $A - Ce_2Si_2O_7$  possède une maille unitaire tétragonale avec un groupe d'espace  $P4_1$ . Le polymorphe  $G - Ce_2Si_2O_7$  est monoclinique avec une symétrie  $P21/N$  et  $Ce_6[Si_4O_{13}][SiO_4]_2$  est orthorhombique avec une symétrie  $Pca2_1$ . La maille élémentaire de ces différentes phases est illustrée dans la figure 1.19.

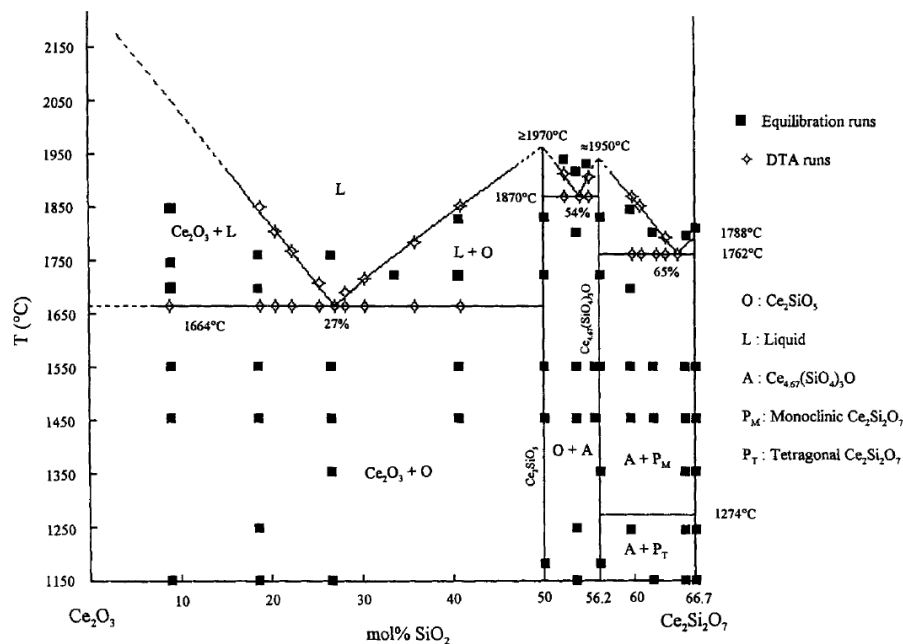


FIGURE 1.18 – Diagramme de phase à haute température de  $Ce_2O_3 - Ce_2Si_2O_7$ . Tiré de [121].

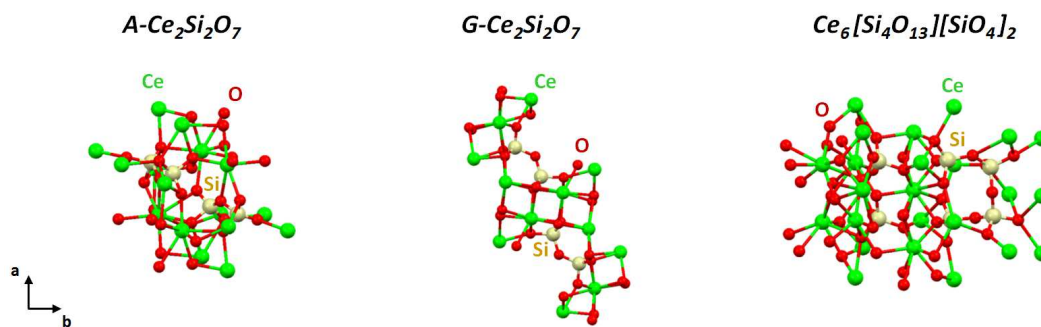


FIGURE 1.19 – La structure cristalline des silicates de cérium A –  $Ce_2Si_2O_7$ , G –  $Ce_2Si_2O_7$  et  $Ce_6[Si_4O_{13}][SiO_4]_2$ .

Les silicates de cérium sont généralement formés par un recuit à haute température de couches d'oxydes de cérium déposées sur des substrats de silice ou de silicium. Dans les structures  $Ce_2Si_2O_7$ , les ions de cérium ont un état trivalent luminescent. Une forte luminescence est observée pour ces structures dans le domaine bleu-violet, entre 350 et 450 nm. Cependant, ils restent des matériaux sous-étudiés. Dans leur étude, Choi *et al.* [114] ont attribué la luminescence à 358 nm et à 388 nm de l'oxyde de cérium

#### 1.4. Silicates de terres rares

---

déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence sur un substrat de silicium et recuit à  $1100^\circ$  à la formation de  $Ce_2Si_2O_7$  et  $Ce_{4.667}(SiO_4)_3O$  respectivement. Kepinski *et al.* [122] observent une augmentation de luminescence dans des films  $CeO_2/SiO_2$  avec l'augmentation de la température de recuit. Grâce à des analyses en microscopie, les auteurs attribuent ce phénomène à la formation d'un silicate. Dans une autre étude [123], ces auteurs caractérisent la structure des silicates obtenus par diffraction de rayons X, microscopie en transmission à haute résolution, spectroscopies d'absorption infrarouge et Raman. Leurs analyses indiquent que dans certains cas, le silicate cristallise sous forme de  $Ce_6[Si_4O_{13}][SiO_4]_2$ . Li *et al.* [124] ont étudié les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de silicium dopées au cérium. La plus forte luminescence est observée pour un échantillon recuit à  $1200^\circ C$  et est attribuée à la formation de silicates de cérium.

La formation de silicates d'erbium ont également été mis en évidence principalement sous la forme  $Er_2Si_2O_7$  et  $Er_2SiO_5$  [112, 126–131]. Yin *et al.* [130] ont observé une forte luminescence à  $1,54 \mu m$  après recuit à  $1150^\circ$  des multicouches d'oxyde de silicium riche en silicium dopées *Er* déposées sur un substrat de silicium par pulvérisation magnétron réactive. Cette luminescence a été attribuée à la formation du composé  $Er_2Si_2O_7$ . Dans une autre étude, Zheng *et al.* [131] ont montré que la phase  $Er_2SiO_5$  présente des propriétés optiques intéressantes à température ambiante. Ils décrivent ce composé comme un hôte d'émission de lumière efficace pour les ions  $Er^{3+}$ . Wang *et al.* [132] ont obtenu par méthode sol-gel un mélange de  $Er_2SiO_5$  et  $Er_2Si_2O_7$  déposé sur des substrats  $SiO_2/Si$ . Dans leur étude ils observent une intensité de photoluminescence plus importante dans  $Er_2Si_2O_7$  que  $Er_2SiO_5$ . Lo Savio *et al.* [126] ont étudié les propriétés structurales et optiques des deux silicates d'erbium :  $Er_2Si_2O_7$  et  $Er_2SiO_5$ . La meilleure photoluminescence a été obtenue pour les couches  $Er_2Si_2O_7$  recuites à  $1200^\circ C$ . Le diagramme de phase à haute température de  $Er_2O_3 - SiO_2$  est représenté sur la figure 1.20 et montre les domaines d'existence de ces différentes phases.

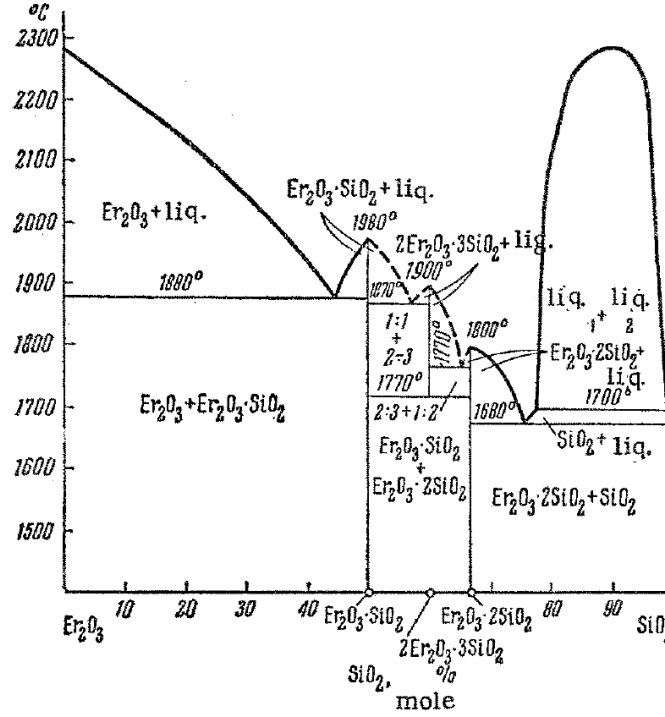


FIGURE 1.20 – Diagramme de phase à haute température de  $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Tiré de [133].

## 1.5 Conclusion et motivation de notre étude

Dans ce chapitre, une synthèse sur les avancées technologiques mais aussi les problèmes relatifs à la photonique à base de silicium ont été présentés. Si beaucoup de travaux ont été consacrés aux propriétés optiques des matériaux étudiés, les propriétés structurales et morphologiques restent encore à approfondir et sont indispensables pour une meilleure compréhension des propriétés optiques.

Dans ce travail de thèse, nous allons étudier les propriétés structurales de films minces d'oxydes de silicium riches en  $\text{Si}$  dopés au cérium ou à l'erbium. Nous nous intéresserons à la diffusion de silicium et des terres rares dans  $\text{SiO}_x$  car c'est elle qui contrôle la croissance des nanoparticules de  $\text{Si}$  ainsi que la précipitation des terres rares. Comment les propriétés optiques évoluent avec l'organisation de la matière à l'échelle nanométrique ? Quelle est l'influence de la présence des terres rares sur la précipitation des nanoparticules de  $\text{Si}$  ? Comment sont localisées les terres rares par rapport aux nanoparticules de  $\text{Si}$  ?

## 1.5. Conclusion et motivation de notre étude

---

Jusqu'à présent, les techniques conventionnelles comme la microscopie électronique en transmission, la diffraction des rayons X, ..., présentent des limitations quand il s'agit d'étudier les matériaux à base de  $Si$  dopés aux terres rares. Ces techniques ne permettent pas un accès direct à la distribution et la composition chimique des éléments étudiés. Les distributions spatiales des terres rares et des atomes de  $Si$  en excès dans  $SiO_x$ , leurs relations et leur cinétique de précipitation présentent toujours un défi majeur. Au cours de ce travail, nous proposons d'utiliser la sonde atomique tomographique pour caractériser des couches minces  $SiO_x$  dopés aux terres rares. Cette technique a émergé comme technique unique qui est en mesure de fournir des informations sur la composition chimique des éléments avec une cartographie 3D indiquant la position de chaque atome dans un échantillon permettant ainsi une image complète de l'évolution nanostructurale. Notre objectif global est d'effectuer une étude approfondie sur le mécanisme de précipitation complexe dans les couches minces  $SiO_x$  dopées aux terres rares et de corrélérer la structure à l'échelle nanométrique aux propriétés optiques des échantillons.



# Silice enrichie en silicium et dopée aux terres rares : élaboration & caractérisation structurale et optique

---

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, une meilleure compréhension des propriétés optiques des couches minces  $SiO_x$  dopées aux terres rares nécessite une bonne connaissance structurale et chimique de ces échantillons. L'utilisation des techniques de caractérisation conventionnelle se heurtent à des défis majeurs (cf. chapitre 1). Afin d'outrepasser ces difficultés et d'obtenir une caractérisation plus fine des couches minces  $SiO_x$  dopées aux terres rares, nous proposons dans ce travail d'utiliser principalement la sonde atomique tomographique.

Ce deuxième chapitre décrit la démarche expérimentale qui a été suivie au cours de cette thèse, de l'élaboration des échantillons jusqu'à leur caractérisation en sonde atomique tomographique. La première partie décrit les méthodes d'élaboration et les processus mis en jeu lors de la croissance des couches. La deuxième partie est consacrée à la description de la sonde atomique tomographique, de la préparation des échantillons, jusqu'aux étapes de traitement des données. Enfin, la photoluminescence, qui est la technique employée pour la caractérisation optique de nos échantillons, sera décrite dans la dernière partie de ce chapitre.

## 2.1 Elaboration des couches minces $SiO_x$ dopées aux terres rares

Les échantillons utilisés durant ce travail de thèse sont des couches minces  $SiO_x$  dopées aux terres rares déposées sur un substrat de silicium. Nous nous sommes intéressés à l'étude du dopage avec deux terres rares différentes : le cérium et l'erbium. Les échantillons  $SiO_x$  dopés au cérium ont été élaborés à l'Institut Jean Lamour (IJL) de Nancy par évaporation sous vide et ceux dopés à l'erbium ont été fabriqués au laboratoire CIMAP de Caen par pulvérisation cathodique magnétron. Les détails de ces deux techniques sont décrits dans des manuscrits des thèses effectuées au sein de l'IJL [134, 135] et du CIMAP [136]. Dans cette section, nous décrivons brièvement le principe de ces deux techniques.

### 2.1.1 Evaporation sous vide

Une photographie de l'enceinte d'évaporation de l'Institut Jean Lamour est présentée sur la figure 2.3.a. L'enceinte est composée de deux parties. La partie supérieure permet l'introduction des échantillons et le nettoyage de l'intérieur de l'évaporateur. La partie inférieure quant à elle est fixée sur le bâti et est le lieu où est effectué le pompage.

La figure 2.1.b est une représentation schématique de l'intérieur de l'évaporateur. Un substrat de silicium est placé dans l'enceinte sous un vide d'environ  $10^{-8}$  Torr. L'évaporateur est constitué d'un canon à électrons, d'un creuset thermique et d'une cellule d'effusion.

Le canon à électron est composé d'un filament de tungstène polarisé négativement. Le filament est ensuite chauffé par effet Joule. Lorsque l'énergie des électrons de la surface du filament est suffisamment élevée, ceux-ci sont expulsés (émission thermoïonique). La trajectoire de ces électrons est maîtrisée et focalisée sur le matériau que l'on désire évaporer, dans notre cas de la poudre de  $SiO_2$ . Grâce au bombardement électronique, le matériau atteint une température suffisamment élevée pour être évaporé et ensuite déposé sur le substrat disposé face à la cible.

## 2.1. Elaboration des couches minces $SiO_x$ dopées aux terres rares

Afin d'obtenir la stœchiométrie attendue ( $SiO_{1,5}$  dans cette étude), une poudre de  $SiO$  a été évaporée, en même temps, depuis un creuset thermique chauffé par effet Joule. Enfin, le dopage au cérium a été effectué dans la cellule d'effusion chauffée également par effet Joule. La concentration du dopant est contrôlée par la température de la cellule d'effusion. Les vitesses et épaisseurs des dépôts sont mesurées à l'aide de balances à quartz placées au-dessus des sources. L'épaisseur des couches déposées dans notre étude est estimée à 200 nm.

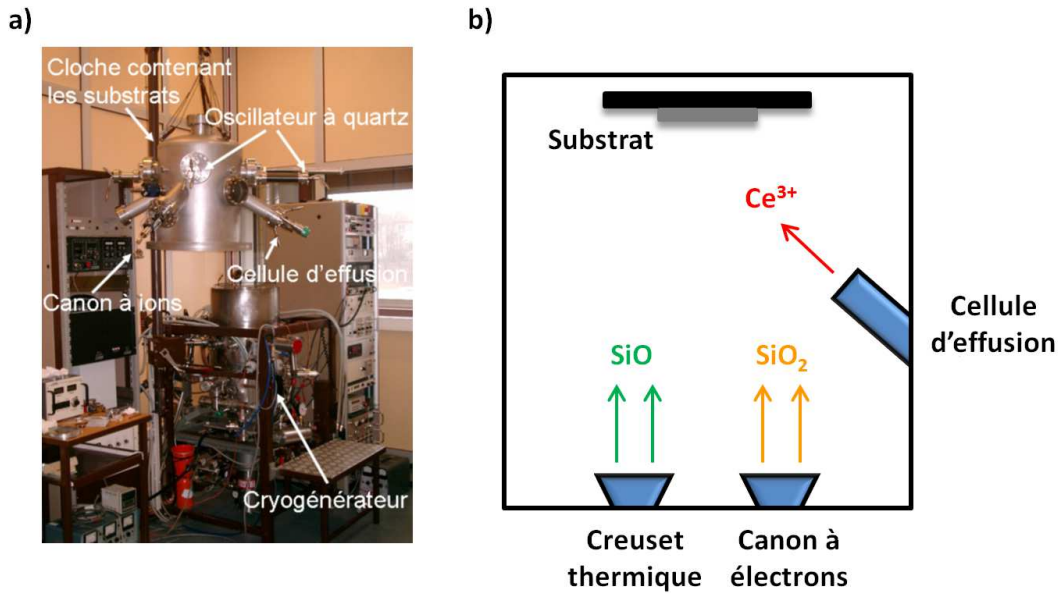


FIGURE 2.1 – a) Photographie de l'enceinte d'évaporation de l'Institut Jean Lamour. Tiré de [135]. b) Représentation schématique de l'intérieur de l'enceinte dans le cas de l'élaboration de films minces de  $SiO_{1,5}$  dopés cérium par évaporation sous vide.

Une fois les échantillons élaborés, ils seront soumis à un traitement thermique soit dans un four tubulaire sous ultravide soit dans un four à recuit rapide RTA (Rapid Thermal Annealing) sous atmosphère contrôlée. Le four tubulaire présent à l'IJL est limité à une température de recuit maximale de  $950^{\circ}C$ . C'est pour cette raison que pour des températures de recuit supérieures à  $950^{\circ}C$ , un four à recuit rapide a été utilisé [135].

### **2.1.2 Pulvérisation magnétron radiofréquence**

La pulvérisation cathodique magnétron est un procédé de dépôt physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition (PVD)*). Elle est l'une des techniques permettant la fabrication de couches minces sur un substrat. Cette technique est adoptée au laboratoire CIMAP pour fabriquer des couches minces de silice enrichie en silicium et dopées aux terres rares.

Nous décrivons brièvement ci-après le principe de cette technique ainsi que les paramètres et les conditions de dépôt qui ont été utilisés par K. Hijazi et ses collaborateurs lors de l'élaboration des échantillons  $SiO_x$  dopés  $Er$  étudiés au cours de ce travail.

#### **• Principe général de la pulvérisation magnétron radiofréquence**

Le principe de dépôt par pulvérisation repose sur la condensation à la surface d'un substrat d'atomes arrachés d'un matériau cible après être bombardé par des ions très énergétiques.

La figure 2.2 est une représentation schématique de la pulvérisation cathodique. Un bâti de pulvérisation comporte une enceinte sous un vide poussé atteignant  $10^{-7} - 10^{-8}$  *mTorr*. L'enceinte contient la cible constituée du matériau à déposer et un substrat disposé face à la cible. Cette dernière est soumise à un potentiel électrique négatif et correspond à la cathode. Le substrat est lié à la masse et représente l'anode. Lors de l'élaboration, un gaz, en général l'argon, est injecté d'une façon contrôlée dans l'enceinte.

L'application d'une différence de potentiel entre la cathode et l'anode crée un champ électrique intense entraînant l'ionisation du gaz. Cette ionisation provoque l'apparition d'un nuage luminescent appelé plasma. Ce dernier est constitué d'atomes neutres ( $Ar$ ), d'ions positifs ( $Ar^+$ ) et d'électrons. Sous l'effet de champ électrique, les ions positifs ( $Ar^+$ ) sont accélérés vers la cathode. Celle-ci est alors bombardée par ces ions qui arrachent les atomes dont elle est constituée. Ce sont ces atomes pulvérisés qui, en se déposant sur le substrat, constituent progressivement la couche mince à élaborer. L'épaisseur du film déposé est contrôlée par le temps de pulvérisation.

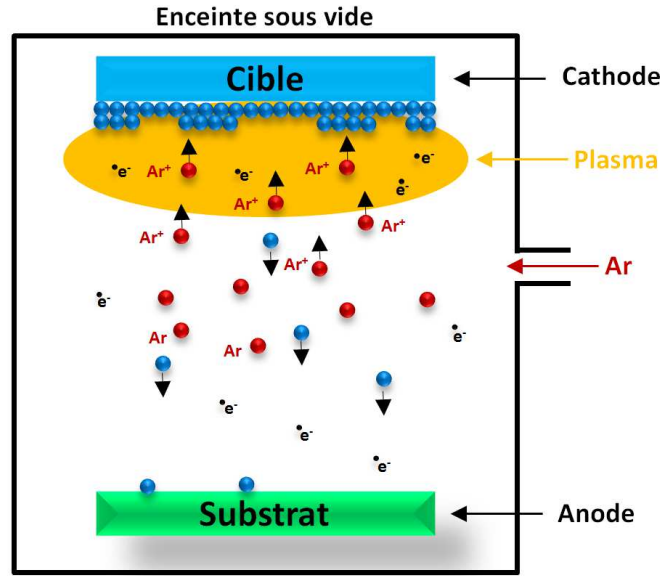


FIGURE 2.2 – Représentation schématique de la pulvérisation cathodique.

### • Effet magnétron et tension radiofréquence

Afin d'améliorer le rendement de pulvérisation, l'effet magnétron est utilisé. Cet effet consiste à créer un champ magnétique par des aimants placés sous la cathode. Le rôle de ce champ magnétique est de confiner la trajectoire des électrons libres près de la surface de la cathode. Ces électrons circuleront alors aux alentours de la cible augmentant ainsi la probabilité qu'ils rentrent en collision avec les constituants du plasma. Ceci augmente le nombre d'ions susceptibles de heurter la cible permettant ainsi un rendement de pulvérisation plus important.

Pour une cible isolante, l'utilisation d'une tension continue n'est pas efficace en raison des charges qui s'accumulent à la surface de la cathode. Ceci peut provoquer l'arrêt du processus de pulvérisation. La pulvérisation radiofréquence a été ainsi développée afin de s'affranchir de ce problème. Le fonctionnement de la pulvérisation radiofréquence ( $RF$ ) a fait l'objet d'une description détaillée par Swann [137]. En appliquant une tension alternative (généralement  $13,56\text{ MHz}$ ), les charges vont être dirigées vers l'une ou l'autre des électrodes. La mobilité des électrons étant bien plus grande que celle des ions, une tension continue due aux électrons apparaît. Celle-ci est appelée tension d'auto-polarisation. Grâce à cette tension, les ions vont être accélérés vers la cathode et active

## Chapitre 2. Silice enrichie en silicium et dopée aux terres rares : élaboration & caractérisation structurale et optique

ainsi la pulvérisation.

### • Préparation des échantillons

La pulvérisation magnétron de cathodes confocales, *ORION* séries, développée par la société *AJA Inc.*(*Scituate – USA*) est l'appareil utilisé pour élaborer les échantillons  $SiO_x$  dopés *Er* de cette étude.

La figure 2.3 illustre une représentation schématique (à gauche) et une photographie du bâti de pulvérisation (à droite). Les couches minces  $SiO_x$  dopées *Er* ont été déposées en pulvérisant trois cibles  $SiO_2$ ,  $Er_2O_3$  et  $Si$  en configuration confocale par un plasma d'argon (voir figure 2.3) sur des substrats de  $Si$  cristallins. La température de dépôt et la pression du plasma ont été fixées à  $500^\circ C$  et  $3\text{ mTorr}$  respectivement.

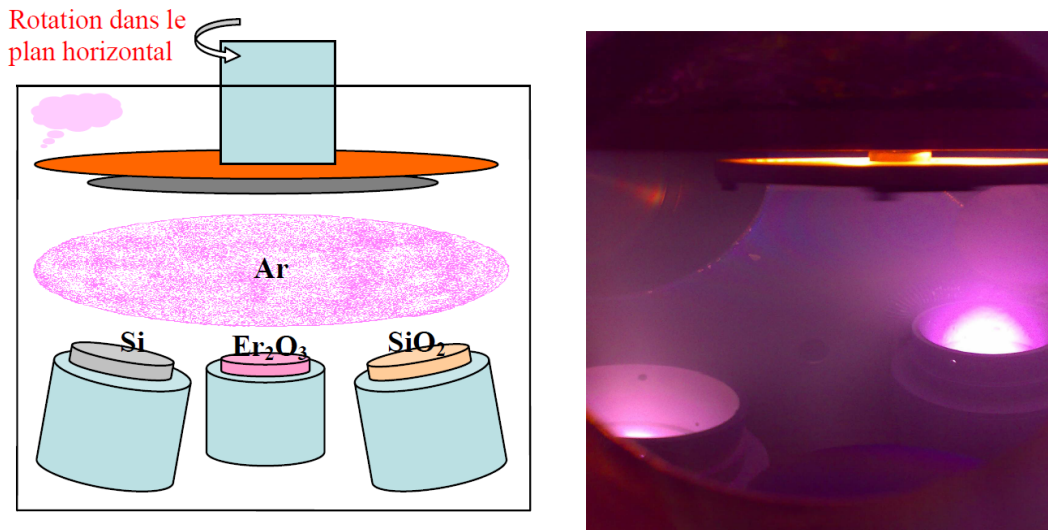


FIGURE 2.3 – Schéma des trois cathodes surmontées de trois cibles de  $SiO_2$ ,  $Si$  et  $Er_2O_3$  à l'intérieur du bâti de pulvérisation à gauche et à droite une photo du plasma pendant le dépôt, où on voit seulement deux cathodes dû à la difficulté de prendre les trois en photo pendant le dépôt [136].

L'excès de  $Si$  et la concentration en *Er* sont contrôlés via la puissance radiofréquence appliquée à chaque cathode. Au cours de la croissance, le substrat est mis en rotation ( $20\text{ tours/min}$ ) conférant ainsi au film déposé une bonne homogénéité et une reproductibilité tant au niveau de l'épaisseur que de la composition du matériau déposé.

Après dépôt, les couches sont soumises à un traitement thermique dans le but de favoriser la séparation de phase entre le  $Si$  et le  $SiO_2$  et de restaurer les défauts de la

## 2.1. Elaboration des couches minces $SiO_x$ dopées aux terres rares

couche qui nuisent aux propriétés optiques recherchées. Cette opération s'effectue sous un flux d'azote pur dans un four préalablement pompé jusqu'au vide primaire. La durée est typiquement d'une heure et à des températures allant de  $600^\circ C$  à  $1100^\circ C$ .

### 2.1.3 Recensement des échantillons de l'étude

Plusieurs séries d'échantillons ont été réalisées afin d'étudier l'influence de la température de recuit, la concentration du dopant, l'excès de silicium sur les propriétés structurales et optiques des couches minces  $SiO_x$  dopées aux terres rares.

Les échantillons élaborés à l'IJL consistent en couches de  $SiO_{1,5}$  dopées  $Ce$  dont l'épaisseur est d'environ  $200\text{ nm}$ . Le tableau 2.1 recense les échantillons étudiés. Cette série contient un excès de  $Si$  de 10%. Afin d'étudier l'influence de la température de recuit sur le système, une série contenant 3%at. en cérium a subi des traitements thermiques différents à  $900^\circ C$ ,  $980^\circ C$  et  $1100^\circ C$ . L'étude de l'influence de la concentration en  $Ce$  a été faite pour quatre échantillons dopés de 0,7 à 4%at. en  $Ce$  et recuits 5 min. à  $1100^\circ C$  sous  $N_2$ .

TABLE 2.1 – Caractéristiques des échantillons  $SiO_x$  dopés  $Ce$ .

Echantillon	Excès de silicium (%at.)	Concentration en Ce (%at.)	Traitement thermique	Mode de recuit
$SiO_{1,5} - Ce$	10	4	5 min.@ $1100^\circ C$	RTA (sous $N_2$ )
		3	Non recuit	
			1h@ $900^\circ C$	Classique (sous ultravide)
			5 min.@ $980^\circ C$	RTA (sous $N_2$ )
			5 min.@ $1100^\circ C$	RTA (sous $N_2$ )
		2	5 min.@ $1100^\circ C$	RTA (sous $N_2$ )
		0,7	5 min.@ $1100^\circ C$	RTA (sous $N_2$ )

Le tableau 2.2 recense les échantillons  $SiO_x$  dopés  $Er$  élaborés au CIMAP et dont l'épaisseur est d'environ  $700\text{ nm}$ . La série de l'échantillon  $Si_{17}Er_2$  contient un excès fort en  $Si$  (17%) et 2 % at. en  $Er$  alors que celle de l'échantillon  $Si_{8,5}Er_1$  contient 8,5% d'excès de  $Si$  et une concentration de 1 %at. en  $Er$ . La série  $Si_5Er_2$  est issue d'une étude précédant cette thèse [138]. Elle nous permettra de compléter notre étude sur l'influence

## Chapitre 2. Silice enrichie en silicium et dopée aux terres rares : élaboration & caractérisation structurale et optique

de la concentration en *Er* et l'excès de silicium sur la structure à l'échelle nanométrique.

TABLE 2.2 – Caractéristiques des échantillons  $SiO_x$  dopés *Er*.

Référence	Echantillon	Excès de silicium (%at.)	Concentration en Er (%at.)	Traitement thermique (sous $N_2$ )
$Si_{17}Er_2$	$SiO_x - Er$	17	2	Non recuit
				1h@900°C
				1h@1100°C
$Si_{8,5}Er_1$	$SiO_x - Er$	8,5	1	Non recuit
				1h@600°C
				10h@600°C
				1h@900°C
				1h@1100°C
$Si_5Er_2$	$SiO_x - Er$	5	2	Non recuit
				1h@1100°C

## 2.2 La sonde atomique tomographique

### 2.2.1 Principe de fonctionnement

La sonde atomique tomographique est un microscope analytique à projection permettant d'obtenir une image tridimensionnelle de la distribution des atomes dans la matière avec une résolution spatiale de quelques angströms. Son principe physique, développé par E. W. Müller [139], repose sur l'ionisation et l'évaporation par effet de champ [140] des atomes à la surface d'un matériau.

#### 2.2.1.1 Evaporation par effet de champ

La figure 2.4 représente un diagramme d'énergie potentielle d'un atome et d'un ion en fonction de la distance à la surface, en l'absence d'un champ électrique (a) et en présence d'un champ électrique (b). L'évaporation des atomes d'une surface d'un matériau consiste à les arracher de la surface et les ioniser positivement. L'énergie nécessaire  $Q_0$  est donc la somme de l'énergie de sublimation  $\Lambda$  et de première ionisation de l'atome  $I_0$ . Cette

## 2.2. La sonde atomique tomographique

ionisation produit un électron transmis à l'échantillon en sorte que l'énergie finale à fournir est diminuée du travail de sortie de l'électron  $\phi$  :

$$Q_0 = \Lambda + I_0 - \phi \quad (2.1)$$

Sous l'application d'un champ électrique intense  $E$ , de l'ordre de plusieurs dizaines de volts par nanomètre, la barrière  $Q_0(E = 0)$  qu'il faut franchir pour ioniser l'atome est réduite :

$$Q(E) \simeq Q_0 \left(1 - \frac{E}{E_{evap}}\right) \quad (2.2)$$

avec  $E_{evap}$  le champ critique d'évaporation. Pour cette valeur critique, la barrière devient nulle et le matériau s'évapore de façon continue. Les états ionisés des atomes à la surface de l'échantillon deviennent plus stables que les atomes neutres (voir figure 2.4.b). Les atomes tendent alors à s'évaporer sous la forme d'ions.

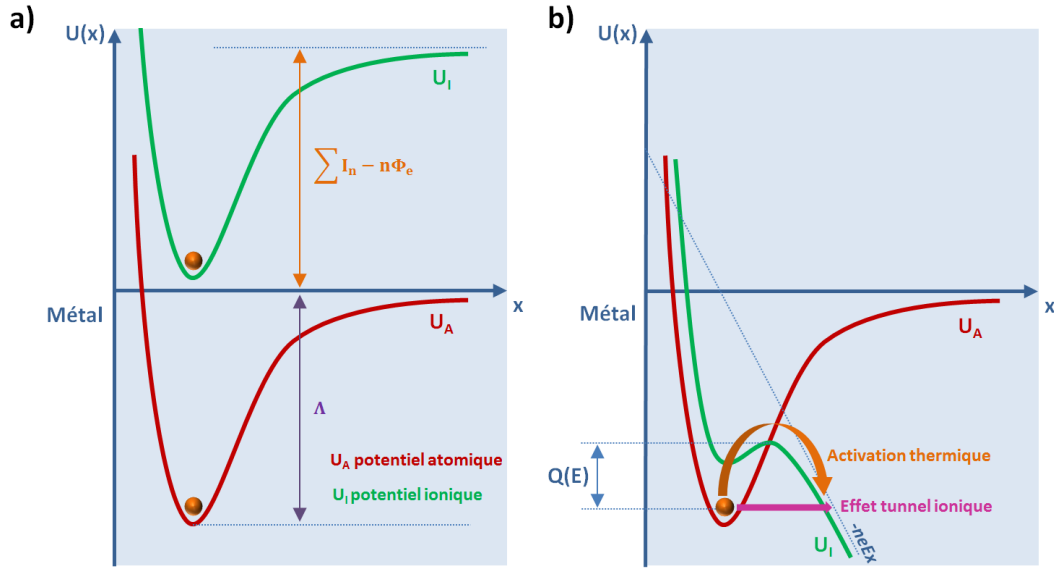


FIGURE 2.4 – Diagramme d'énergie potentielle d'un atome et d'un ion en fonction de la distance, en absence d'un champ électrique (a) et en présence d'un champ électrique (b).

Pour obtenir un champ électrique aussi intense, l'échantillon doit être préalablement taillé sous la forme d'une fine pointe. Le rayon de courbure  $R$  à l'extrémité doit être inférieur à environ  $50 \text{ nm}$ . En appliquant à l'échantillon un potentiel continu positif  $V$

## Chapitre 2. Silice enrichie en silicium et dopée aux terres rares : élaboration & caractérisation structurale et optique

---

de plusieurs kilovolts, un champ électrique  $E$  est ainsi généré à l'apex de la pointe selon l'équation :

$$E = \frac{V}{\beta R} \quad (2.3)$$

avec  $\beta$  une constante géométrique. Cette constante dépend de la forme de la pointe et de son environnement électrostatique, elle est typiquement comprise entre 2 et 8.

Le champ très intense créé va permettre la polarisation des atomes en surface et conduire à leur évaporation sous la forme d'ions positifs  $n$  fois chargés. Notons que l'atome s'évapore initialement sous la forme d'un ion une fois chargé. Il peut perdre ensuite un ou plusieurs électrons supplémentaires par post-ionisation par effet tunnel à proximité de la surface [141]. Chaque matériau a un champ d'évaporation critique intrinsèque qui dépend de sa nature chimique et de l'environnement cristallographique des éléments qui le composent.

Une fois évaporés, les atomes ionisés sont accélérés en suivant sensiblement les lignes de champ vers un détecteur sensible à la position et résolu en temps.

### 2.2.1.2 Spectrométrie de masse à temps de vol

Un schéma du principe de la sonde atomique tomographique laser est donné sur la figure 2.5. En effet, dans une analyse en sonde atomique, le temps de vol des ions  $t_v$ , défini comme étant le temps mis par un ion évaporé pour atteindre le détecteur, nous renseigne sur la nature chimique des ions évaporés (voir figure 2.5). Nous parlons alors de spectrométrie de masse à temps de vol.

## 2.2. La sonde atomique tomographique

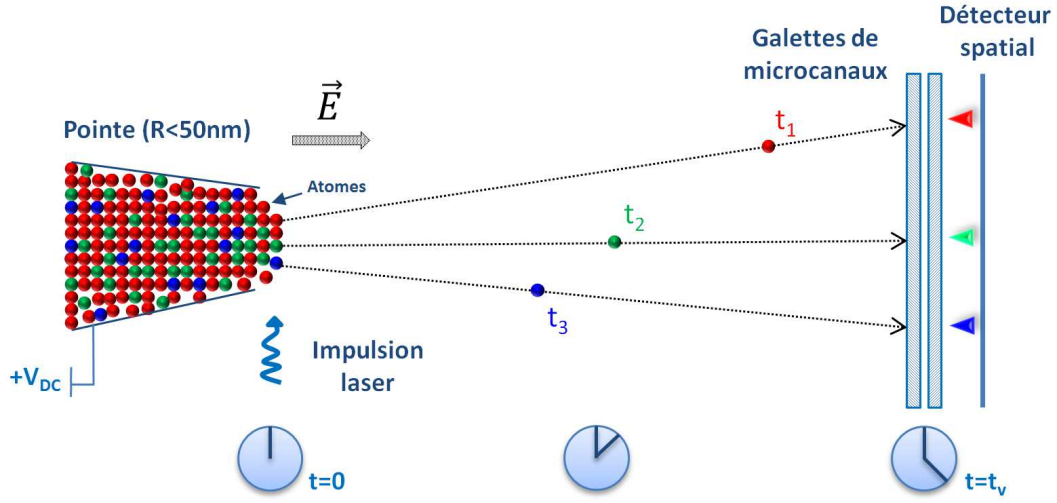


FIGURE 2.5 – Schéma du principe de la sonde atomique tomographique laser.

L'énergie potentielle  $E_p$  d'un atome au moment de son ionisation est donnée par l'équation :

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

avec  $n$  l'état de charge de l'ion,  $e$  la charge élémentaire et  $V$  le potentiel appliqué à la pointe. Cette énergie potentielle sera entièrement convertie en énergie cinétique  $E_c$  lorsque l'atome quitte la surface de la pointe :

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

avec  $M$  la masse atomique de l'ion et  $v$  sa vitesse. L'énergie cinétique étant acquise dans les premiers instants du vol, le rapport masse sur charge  $\frac{M}{n}$  est déduit par la loi de conservation de l'énergie  $E_p = E_c$  qui peut s'écrire :

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

en admettant que la vitesse  $v$  d'un ion s'écrit selon la relation :

$$v = \frac{L}{t_v} \quad (2.7)$$

## Chapitre 2. Silice enrichie en silicium et dopée aux terres rares : élaboration & caractérisation structurale et optique

---

avec  $L$  la longueur de vol (la distance séparant l'atome de la surface et le détecteur).

Les ions les plus légers, c'est-à-dire les plus rapides, arrivent donc en premier sur le détecteur. L'identification de nature chimique des éléments évaporés nécessite la connaissance du temps de vol. Il est donc indispensable de savoir à quel moment l'atome quitte la pointe et le moment où il arrive sur le détecteur. Pour ce faire, les atomes sont évaporés de manière contrôlée. L'échantillon est maintenu à un champ continu au-dessous du champ d'évaporation. Ensuite, le départ d'un atome est déclenché suite à des impulsions (électriques ou laser) qui apportent l'énergie manquante nécessaire pour ioniser les atomes. Le top départ est donné par l'impulsion alors que l'impact sur le détecteur donne le top arrivé, permettant ainsi la mesure du temps de vol  $t_v$ .

D'abord, à cause des impulsions électriques utilisées, la sonde atomique tomographique était limitée à l'analyse des matériaux exclusivement métalliques (conducteurs). En 2006, la sonde atomique a connu un développement majeur, avec l'utilisation d'impulsions laser pour évaporer la matière [142–144]. Cela a permis l'analyse des matériaux peu ou non conducteurs de l'électricité et a étendu le champ d'application de la technique aux mondes des semi-conducteurs et des oxydes.

Grâce à cette évaporation contrôlée, l'échantillon sera analysé atome par atome et un spectre de masse se forme au fur et à mesure que les ions sont détectés. Les paramètres optimaux qui ont été utilisés dans ce travail pour l'analyse de  $SiO_x$  dopées aux terres rares sont des impulsions laser UV ( $\lambda = 343nm$ ) à une température de 80 K.

La figure 2.6 présente un spectre de masse typique obtenu lors de l'analyse d'une couche mince  $SiO_{1.5}$  dopée  $Ce$  en sonde atomique laser. Chaque pic significatif est associé à un élément ou une molécule spécifique. Trois éléments chimiques ( $Si$ ,  $O$ ,  $Ce$ ) avec leurs isotopes et leurs ions moléculaires sont visibles sur le spectre. Chaque espèce atomique peut être détectée dans différents états de charge.

## 2.2. La sonde atomique tomographique

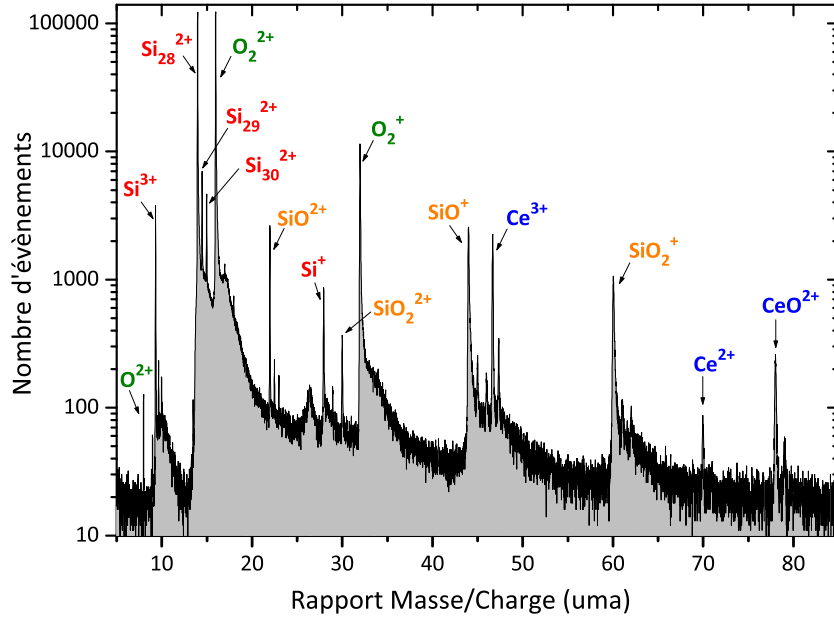


FIGURE 2.6 – Spectre de masse typique d'un échantillon de  $\text{SiO}_{1,5}$  dopée Ce obtenu par sonde atomique laser.

Le tableau 2.3 récapitule les différentes espèces détectées. Le silicium est identifié en tant que :  $\text{Si}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{1+}$  et sous formes d'ions moléculaires  $\text{SiO}^{2+}$ ,  $\text{SiO}^{1+}$ ,  $\text{SiO}_2^{2+}$  et  $\text{SiO}_2^{1+}$ . L'oxygène est détecté comme élément unique  $\text{O}^{2+}$  et ions moléculaires  $\text{O}_2^{2+}$  et  $\text{O}_2^{1+}$ . Le pic d'oxygène à 16 u.m.a peut être attribué soit à  $\text{O}_2^{2+}$  ou  $\text{O}_1^{+}$ . Des études précédentes sur les systèmes d'oxyde de silicium en sonde atomique ont montré un bon accord de la composition en considérant ce pic comme étant  $\text{O}_2^{2+}$  [27, 138]. Enfin, le cérium a été trouvé comme  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{2+}$  et  $\text{CeO}^{2+}$ . Il faut bien noter que l'état de charge d'ions peut être expliqué par le mécanisme d'évaporation par effet de champ et n'est pas lié à l'état de valence de l'atome dans le matériau. Donc la présence de  $\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{4+}$  dans l'échantillon n'est pas accessible par la sonde atomique. Par analogie, pour les échantillons d'oxyde de silicium dopés Er, le spectre de masse est similaire et l'erbium est détecté sous forme de  $\text{Er}^{3+}$  (55, 3/55, 6/56/56, 7 u.m.a),  $\text{Er}^{2+}$  (83/83, 5/84/85 u.m.a) et  $\text{ErO}^{2+}$  (91/91, 5/92/93 u.m.a).

## Chapitre 2. Silice enrichie en silicium et dopée aux terres rares : élaboration & caractérisation structurale et optique

TABLE 2.3 – Rapport masse sur charge des ions détectés lors de l'analyse en sonde atomique d'une couche mince  $\text{SiO}_{1,5}$  dopée  $\text{Ce}$ .

	M/n (u.m.a)					
	$\text{Si}$	$\text{O}_2$	$\text{SiO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Ce}$	$\text{CeO}$
Chargé 1+	28/29/30	32	44/45/46	60/61/62	X	X
Chargé 2+	14/14,5/15	16	22/22,5/23	30/30,5/31	69,9/70,9	77,9/78,9
Chargé 3+	9,3/9,7/10	8	X	X	46,6/47,3	X

### 2.2.1.3 Reconstruction tridimensionnelle du volume analysé

La sonde atomique tomographique peut être considérée comme un microscope à projection [145]. Par une loi de projection inverse, il est alors possible de calculer la position occupée par l'atome avant son évaporation depuis la surface en connaissant la position de l'impact sur le détecteur sensible en position. Le détecteur est constitué de galettes de micro-canaux et d'un jeu de deux lignes à retard (voir figure 2.5) [146]. Les galettes de micro-canaux permettent de créer une gerbe d'électrons lors de l'impact avec un ion, qui à son tour impacte les lignes à retard permettant de déterminer la position de l'impact ( $X_D$  et  $Y_D$ ). Le rendement  $Q$  du détecteur est de 60% sur la sonde atomique utilisée dans ce travail. Il correspond à la surface ouverte des galettes de micro-canaux sur la surface totale du détecteur. L'efficacité de détection est indépendante de l'espèce chimique. L'élément de volume analysé peut alors être reconstruit couche atomique par couche atomique.

La figure 2.7 est une illustration schématique de la géométrie pointe-détecteur déterminant les paramètres de projection nécessaire pour la reconstruction en 3D. Les atomes évaporés peuvent être considérés comme provenant du point de projection  $P$  situé à une profondeur  $(m + 1)R$  de la surface de la pointe, où  $m$  est un facteur géométrique sans dimension (en général proche de 1).

## 2.2. La sonde atomique tomographique

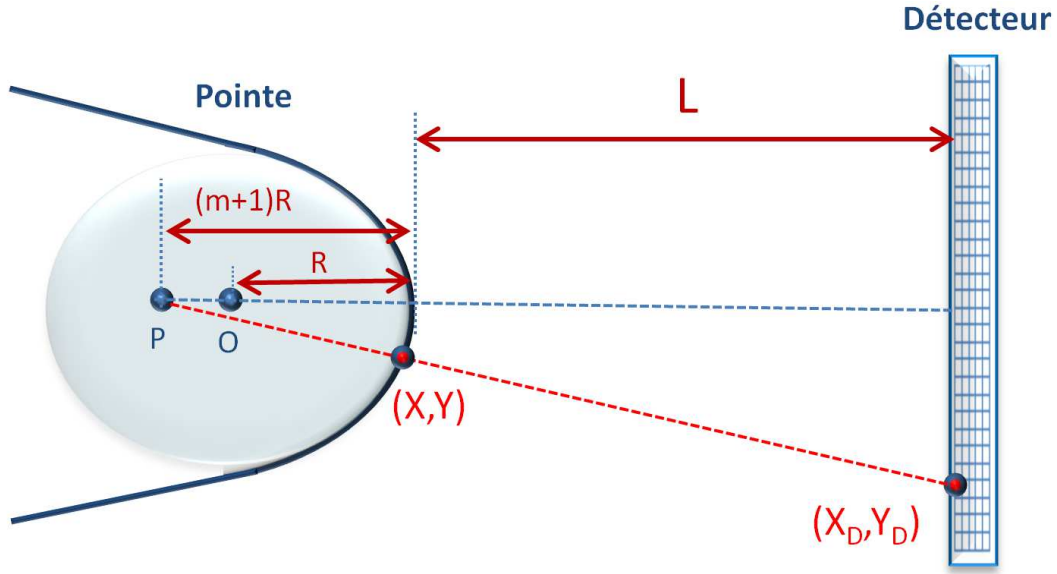


FIGURE 2.7 – Illustration schématique de la géométrie pointe-détecteur au cours d’une analyse en sonde atomique.

Le grandissement  $G$  de l’image de pointe sur le détecteur, donné par la relation 2.8, dépend du rayon de courbure  $R$  de la pointe et de la distance  $L$  entre l’échantillon et le détecteur tel que :

$$G = \frac{L}{(m+1)R} \quad (2.8)$$

A chaque coordonnées  $(X_D, Y_D)$  d’un impact d’un ion sur le détecteur (voir figure 2.7), on peut calculer par projection inverse à la position d’origine de l’atome à la surface de la pointe  $(X, Y)$  selon :

$$X = \frac{X_D}{G}; Y = \frac{Y_D}{G} \quad (2.9)$$

En utilisant les équations 2.3 et 2.8,  $G$  peut être exprimé par :

$$G = \frac{L\beta E}{(m+1)V} \quad (2.10)$$

Généralement, la pointe a la forme d’un tronc de cône, dont le rayon de courbure augmente au fur et à mesure de l’évaporation. Comme  $E$  est relié au potentiel  $V$  appliqué à la pointe (cf. équation 2.3), il faut donc augmenter le potentiel appliqué pour maintenir le champ d’évaporation et le flux d’évaporation constants. Ainsi, d’après l’équation 2.10,

## Chapitre 2. Silice enrichie en silicium et dopée aux terres rares : élaboration & caractérisation structurale et optique

---

le grandissement  $G$  diminue au cours de l'analyse et peut être calculé pour chaque atome évaporé. Le volume reconstruit après analyse a donc la forme d'un cône à l'image de la pointe.

La troisième dimension, la profondeur  $Z$ , est calculée à partir du nombre d'ions détectés, du volume atomique du matériau  $V_{at}$  et du rendement de détection  $Q$  (60% dans notre cas). Pour chaque évènement, la profondeur  $Z$  est incrémentée d'une valeur  $\delta Z$  égal à :

$$\delta Z = \frac{V_{at}}{QS} \quad (2.11)$$

où  $S$  est la surface analysée connue grâce au grandissement  $G$  et à la surface du détecteur.

Enfin, la nature chimique et la position spatiale selon  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  de chaque atome évaporé sont connus. Ces informations permettent ainsi de reconstruire le volume évaporé en trois dimensions. La figure 2.8 représente la reconstruction 3D des atomes de  $Si$  (a),  $O$  (b) et  $Er$  (c) d'une couche mince  $SiO_x$  dopée  $Er$  analysée en sonde atomique. Cette reconstruction permet d'observer la distribution spatiale des atomes constituant le matériau étudié. Nous pouvons ainsi étudier la structure à l'échelle nanométrique de la couche.

## 2.2. La sonde atomique tomographique

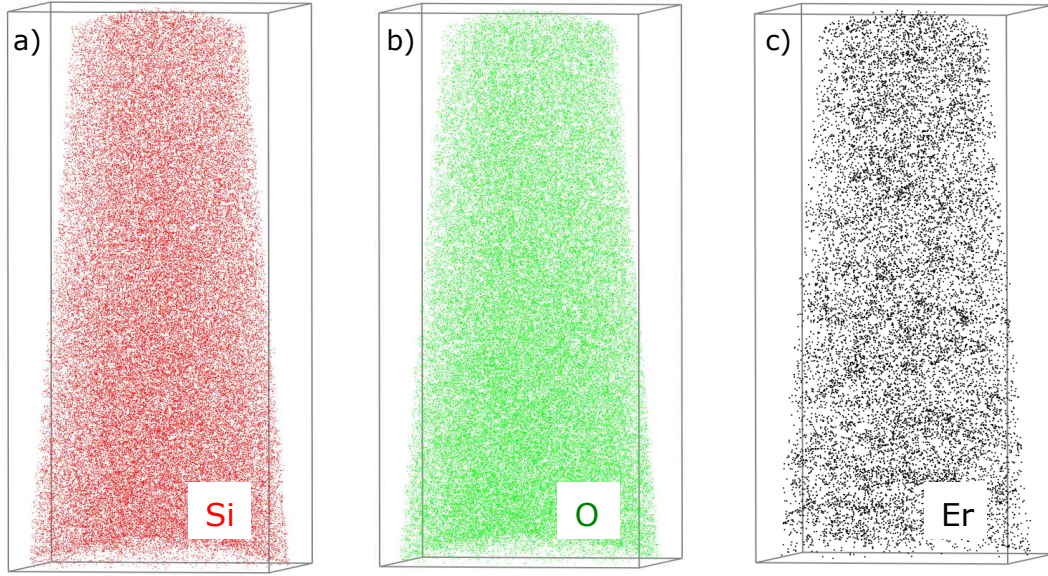


FIGURE 2.8 – Reconstruction en trois dimensions d’une couche mince de  $\text{SiO}_x$  dopée Er analysée en sonde atomique tomographique. (a) silicium, (b) oxygène et (c) erbium. Volume :  $35 \times 35 \times 78 \text{ nm}^3$ .

### 2.2.1.4 Effets de grandissement locaux

L’effet de grandissement local est un artefact bien connu dans la communauté de la sonde atomique [147]. Nous avons mentionné précédemment que chaque matériau a un champ d’évaporation spécifique. Cependant, dans un matériau où plusieurs phases peuvent coexister, le champ d’évaporation peut être différent d’une phase à l’autre provoquant ainsi des variations locales au niveau du rayon de courbure de la pointe lors de son évaporation.

Pour mieux clarifier ce concept, prenons l’exemple d’un système biphasé formé d’une matrice  $A$  et d’un précipité  $B$  comme illustré sur la figure 2.9. Au cours de l’évaporation et avant d’atteindre le précipité, le rayon de courbure de la pointe est homogène (voir figure 2.9.a) jusqu’à l’arrivée du précipité de  $B$  en surface. Si ce dernier a un champ d’évaporation inférieur à celui de la matrice ( $E_B < E_A$ ), il sera donc évaporé avant la matrice. Ceci engendre une déformation locale du rayon de courbure de la pointe (voir figure 2.9.b) qui va devenir plus grand au niveau du précipité. Cet effet va avoir pour conséquence une focalisation des trajectoires des ions du précipité  $B$ . Cela va créer une

## Chapitre 2. Silice enrichie en silicium et dopée aux terres rares : élaboration & caractérisation structurale et optique

surdensité artificielle des atomes dans le précipité. De même, lors de la reconstruction, les ions de la matrice qui sont évaporés à proximité de la phase  $B$  peuvent être artificiellement introduits dans le précipité provoquant ainsi un biais de composition.

Selon l'équation 2.8, si  $R$  augmente alors  $G$  diminue, le grandissement au niveau du précipité  $B$  sera donc plus petit que celui de la matrice  $A$ . Il apparaîtra alors comprimé dans les directions  $X$  et  $Y$  après reconstruction (cf. équation 2.9). Notons que pour la troisième dimension  $Z$ , qui ne dépend pas du grandissement, il n'y aura aucune déformation. Par similarité, la phase  $B$  peut avoir un champ d'évaporation plus grand que celui de la matrice ( $E_A < E_B$ ). Dans ce cas, le précipité apparaît élargi suivant les directions  $X$  et  $Y$  sans conséquence sur la mesure de composition.

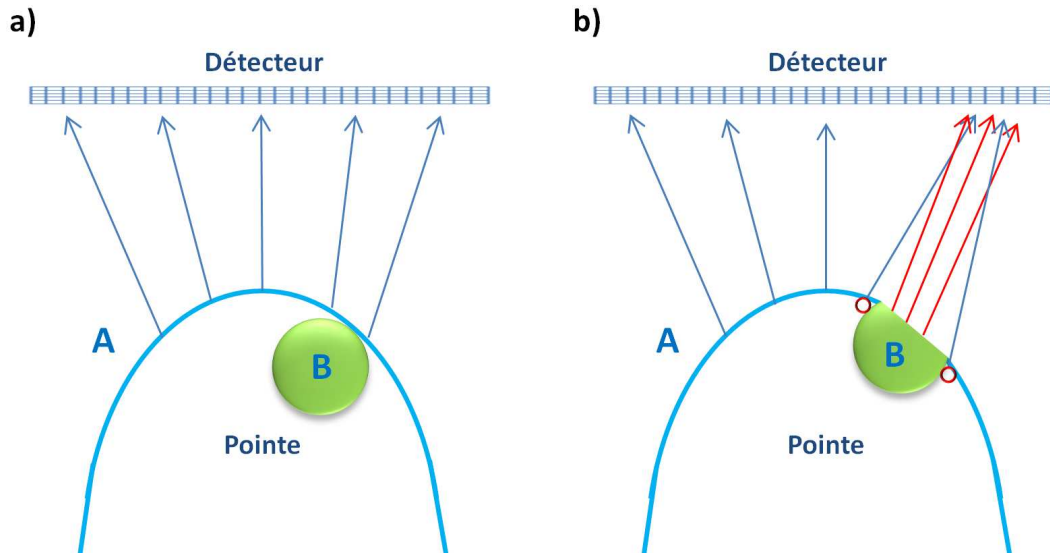


FIGURE 2.9 – Représentation schématique de l'effet de grandissement local.

Dans notre système, couches minces de  $SiO_x$  dopées aux terres rares, les nanoparticules de  $Si$  ainsi que les précipités des terres rares ont un champ d'évaporation plus faible que la matrice de  $SiO_2$ . Dans la réalité, ces précipités sont sphériques mais, après reconstruction en sonde atomique, ils apparaissent ellipsoïdaux et plus denses. De plus, des atomes d'oxygène et de silicium provenant de la matrice peuvent être, sous l'effet de recouvrements de trajectoires, introduits artificiellement dans les précipités. Cet artefact doit être corrigé pour assurer la pertinence des mesures de composition et de taille des

## 2.2. La sonde atomique tomographique

---

précipités. En ce qui concerne les nanoparticules de  $Si$ , ce système est bien connu et il a été étudié au sein de laboratoire [26]. Dans ce travail, nous allons utiliser les mêmes procédures de correction pour les nanoparticules de  $Si$ . Nous verrons par la suite l'influence de cet effet sur les précipités de terres rares.

### 2.2.1.5 Préparation des échantillons

Comme il a été mentionné précédemment, l'analyse en sonde atomique nécessite que l'échantillon soit préparé sous la forme d'une pointe de rayon de courbure inférieur à  $50\text{ nm}$ . Pour les matériaux métalliques, l'échantillon peut être préparé par polissage chimique. Un barreau de quelques dixièmes de millimètres de diamètre taillé dans le matériau à analyser est plongé dans un électrolyte constitué d'acide perchlorique et d'éther monobutylique puis porté à un potentiel positif de quelques dizaines de volts. Cette étape consiste à utiliser le barreau comme électrode sacrificielle lors de la réaction d'électrolyse et à l'amincir progressivement jusqu'à sa rupture. Cette méthode permet d'obtenir des échantillons directement analysables en sonde atomique.

Dans notre cas, où le matériau est un oxyde, le polissage électrochimique est impossible. La préparation de nos échantillons a été réalisée grâce à un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un faisceau d'ions focalisés (*Focused Ion Beam (FIB)*). Le principe de fonctionnement du FIB est similaire à celui du MEB. Pour le MEB, un faisceau d'électrons focalisés est utilisé pour former l'image d'un échantillon tandis qu'un faisceau d'ions focalisés de gallium ( $Ga^+$ ) est utilisé pour le FIB. Cet instrument a la capacité d'usiner, d'imager ou déposer de la matière. Ceci dépend de la nature des interactions entre le faisceau d'ions et l'échantillon. En effet, un faible courant du faisceau de  $Ga^+$  permet l'imagerie de l'échantillon. Par contre, lorsque le courant utilisé est intense, ce faisceau d'ions sert à usiner l'échantillon [148]. Les courants utilisés varient entre  $6,5\text{ nA}$  pour l'usinage à  $1\text{ pA}$  pour l'imagerie avec une tension d'accélération de  $30\text{ kV}$ . Le dépôt est réalisé par décomposition chimique des molécules gazeuses en utilisant le faisceau d'ions. Le plus souvent le platine, le tungstène, le carbone et la silice sont utilisés comme matériaux de dépôt.

## Chapitre 2. Silice enrichie en silicium et dopée aux terres rares : élaboration & caractérisation structurale et optique

L'instrument utilisé dans ce travail est un SEM-FIB N-Vision40 produit par Zeiss. Cet instrument combine l'imagerie haute résolution avec un faisceau d'ions focalisés, permettant l'identification et la gravure contrôlée de la zone d'intérêt sur l'échantillon.

La préparation de l'échantillon est réalisée en trois étapes. Une première étape dite de *lift-out*. La figure 2.10 montre les différentes phases de cette procédure. Pour protéger l'échantillon des effets d'irradiation des ions  $Ga^+$ , une couche de platine de quelques centaines de nanomètre est préalablement déposée à l'aide d'un injecteur de gaz (*GIS*) (voir figure 2.10.a). Ensuite, deux tranchées sont creusées de part et d'autre de ce dépôt protecteur à l'aide de faisceau d'ions focalisés (voir figure 2.10.a).

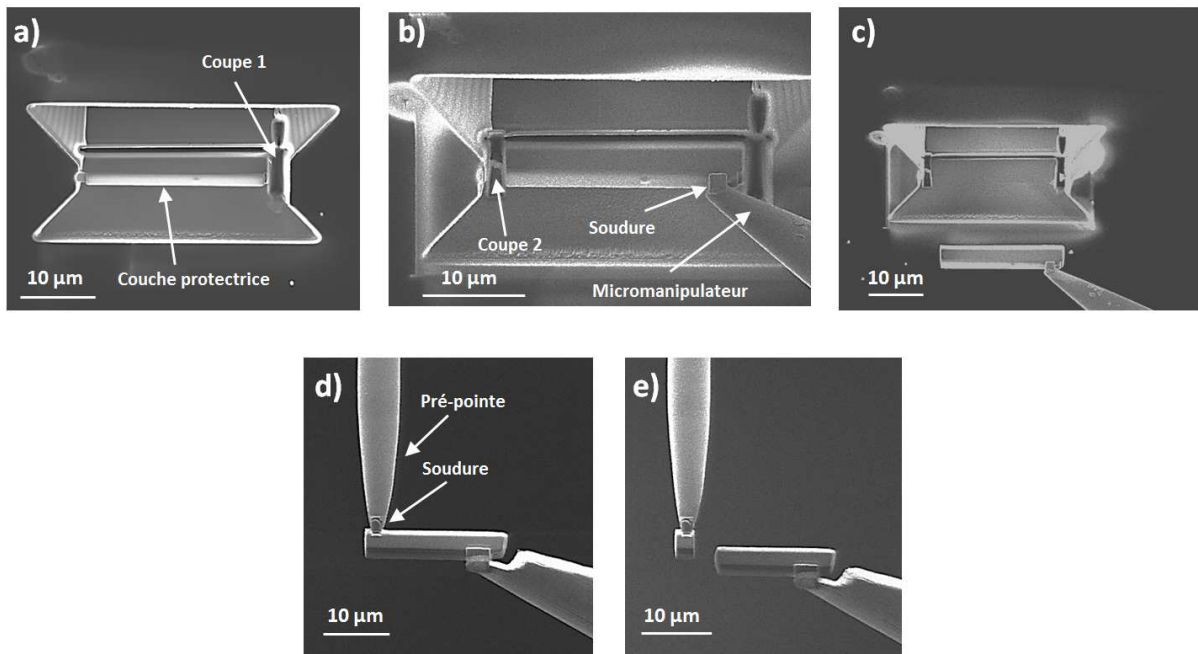


FIGURE 2.10 – Images illustrant la méthode de *lift-out*.

Une fois créée, la lame est soudée à un micromanipulateur *in situ* et extraite ainsi du matériau (voir figures 2.10.b et 2.10.c). La lame extraite mesure typiquement  $20 \times 2 \times 2 \mu m^3$ . L'extrémité de la lame est ensuite déposée sur une pointe support en acier inoxydable de  $2 \mu m$  de diamètre et soudée à l'aide du *GIS* (voir figure 2.10.d). La lame est ensuite coupée pour séparer l'échantillon du micromanipulateur de façon à ne laisser qu'une partie au sommet de la pointe (voir figure 2.10.e).

## 2.2. La sonde atomique tomographique

La deuxième partie correspond à l'étape d'*usinage annulaire*. C'est durant cette phase qu'on va tailler sous forme d'une pointe le morceau de matériau extrait précédemment (voir figure 2.11.a). Pour se faire, le rayon de la pointe est réduit progressivement par usinage annulaire par étapes successives en diminuant le courant d'usinage de  $1,5\text{ nA}$  à  $80\text{ pA}$  à une tension de  $30\text{ kV}$  (voir figures 2.11 (b)-(f)). Lors de la troisième et dernière étape, dite de *cleaning*, la tension d'accélération des ions est diminuée à  $2\text{ kV}$  afin d'enlever la zone endommagée par les ions de  $\text{Ga}^+$  tout en limitant l'implantation dans la couche d'intérêt. La figure 2.11.f présente l'état final d'une pointe qui peut être analysée en sonde atomique.

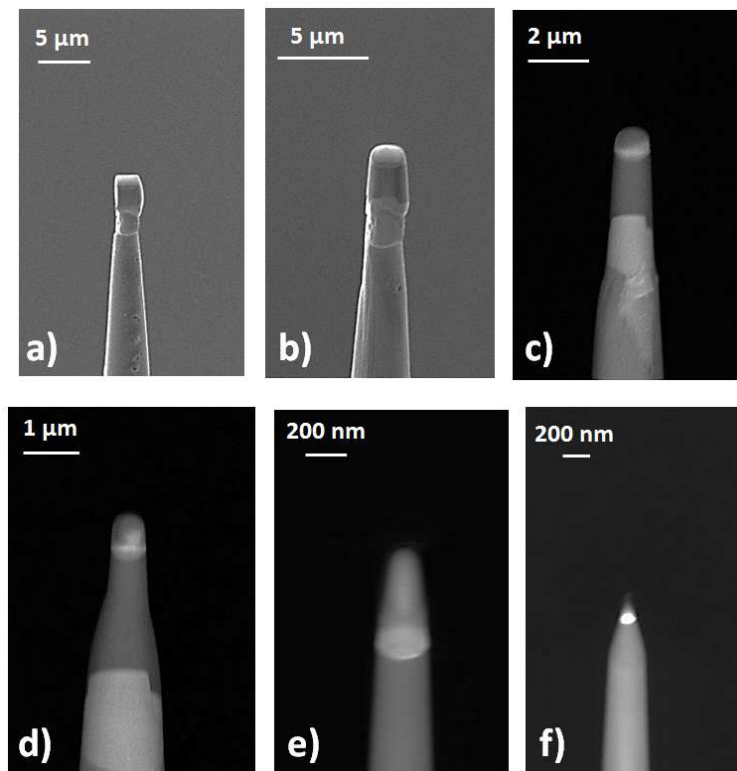


FIGURE 2.11 – Images en microscopie électronique illustrant l'usinage annulaire de l'échantillon à l'aide du sonde ionique focalisée (FIB).

## **2.2.2 Méthodes de traitement de données de sonde atomique tomographique**

La sonde atomique tomographique permet d'étudier la morphologie et la composition chimique des phases présentes dans le volume analysé et apporte des informations complémentaires aux autres techniques conventionnelles (la composition globale ainsi que celle de la matrice et des précipités, la distribution de taille des précipités, ...). La démarche de traitement des données adoptée pour tous les échantillons pour extraire ces informations sera explicitée dans cette section.

### **2.2.2.1 Test statistique d'homogénéité**

Dans un échantillon sans aucune précipitation, où la distribution d'atomes semble homogène, il peut y avoir des fluctuations de concentrations de faibles amplitudes. Pour pouvoir s'assurer de l'homogénéité de la distribution des espèces d'un échantillon, il est nécessaire de traiter les données de manière statistique.

La méthode consiste à analyser le signal de concentration à l'aide d'une distribution de fréquence de concentration. En effet, le volume total analysé en sonde atomique est découpé en blocs successifs de  $N$  atomes dont la composition est calculée. Le nombre  $n_i$  de blocs dont la composition est  $C_i = \frac{i}{N}$  peut être déterminé pour chaque valeur de  $i$  comprise entre 0 et  $N$ . La population de chaque classe de composition  $P(i, N)$  est alors représentée sous forme d'un histogramme de fréquences de composition.

Si aucune démixtion n'est présente pour l'élément testé dans le matériau, la répartition des atomes sera aléatoire et la distribution de fréquences de concentration sera représentée par la loi binomiale :

$$B(i, N) = \frac{N!}{i!(N-i)!} C_0^i (1 - C_0)^{N-i} \quad (2.12)$$

Celle-ci sera centrée sur la composition moyenne  $C_0$  de l'élément correspondant dans l'échantillon.

La comparaison entre la distribution expérimentale  $P(i, N)$  et la loi binomiale  $B(i, N)$

## 2.2. La sonde atomique tomographique

est réalisé par le test du  $\chi^2$ . Une faible valeur de  $\chi^2$  traduit la similitude entre les deux distributions. Cette similitude peut être évaluée à un certain niveau de confiance. Si le niveau de confiance est trop faible, l'hypothèse d'identité est rejetée et la présence d'une démixtion admise. Un exemple de distribution de fréquence (a) homogène et (b) inhomogène obtenu sur les atomes de  $Si$  d'un échantillon  $SiO_x$  dopé  $Er$  est illustré sur la figure 2.12.

Cependant le test de  $\chi^2$  présente des limitations et son utilisation est sujet à caution. En effet, la distribution de fréquence peut changer considérablement avec la taille de bloc choisie [149]. Ceci doit être examiné afin d'éviter l'interprétation du bruit statistique comme caractéristique du matériau. De plus, les très petites valeurs de  $B(i, N)$  peuvent contribuer de manière disproportionnée au calcul de  $\chi^2$  et à fausser l'analyse. En effet, la fréquence de chaque barre de l'histogramme doit être supérieure 5 pour que le test de  $\chi^2$  soit fiable. Pour ces raisons nous proposons dans cette étude d'utiliser le test statistique développé par Thuvander *et al.* [149] qui peut être considéré comme une amélioration de test de  $\chi^2$  pour s'affranchir de ces problèmes.

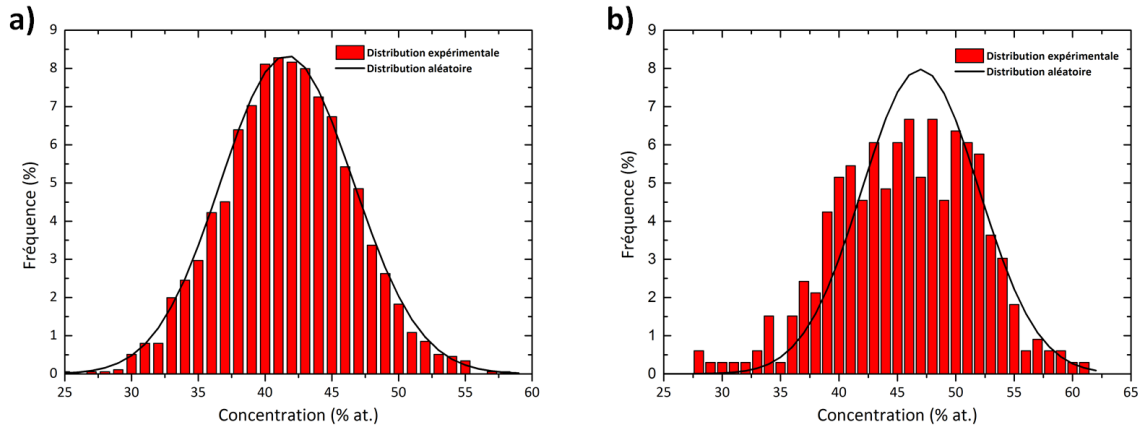


FIGURE 2.12 – Exemple de distributions de fréquence expérimentale obtenues sur des atomes de  $Si$  et comparées à une distribution aléatoire. (a) répartition aléatoire, (b) répartition non aléatoire.

Thuvander *et al.* ont proposé de calculer l'erreur type  $s^2$  de la distribution de fréquence de concentration d'un élément et de la comparer à l'écart type  $\sigma^2$  de la distribution binomiale correspondante pour caractériser sa répartition au sein d'un volume.

## Chapitre 2. Silice enrichie en silicium et dopée aux terres rares : élaboration & caractérisation structurale et optique

---

L'expression de l'erreur type est la suivante :

$$s^2 = \frac{1}{n_b - 1} \sum_{i=1}^{n_b} (c_i - c_0)^2 \quad (2.13)$$

avec  $n_b$  le nombre de blocs,  $c_i$  la concentration de l'élément dans le bloc  $i$  et  $c_0$  est la concentration moyenne de l'élément dans le volume. Une fois calculée,  $s^2$  sera comparée à l'écart type de la distribution binomiale correspondante :

$$\sigma^2 = \frac{c_0(1 - c_0)}{N} \quad (2.14)$$

On calcule  $s^2$  et  $\sigma^2$  pour plusieurs valeurs de  $n_b$  puis on trace  $s$  et  $\sigma$  en fonction de  $n_b$ . Lorsque la courbe expérimentale s'ajuste bien avec la courbe théorique, cela signifie que les atomes dans l'échantillon sont distribués d'une façon aléatoire (voir figure 2.13.a). Par contre, si la courbe expérimentale est au-dessus de la courbe théorique, cela est la signature d'une distribution inhomogène (voir figure 2.13.b). La figure 2.13 présente un résultat de ce test obtenu sur les atomes de  $Si$  (a) et  $Ce$  (b) d'une couche mince  $SiO_{1.5}$  dopée 3 %at.  $Ce$ . La figure 2.13.a illustre le cas d'une répartition aléatoire des atomes de  $Si$  tandis que 2.13.b montre une répartition inhomogène des atomes de  $Ce$ .

Ce test sera classiquement utilisé sur tous les échantillons afin de vérifier l'homogénéité des espèces chimiques.

## 2.2. La sonde atomique tomographique

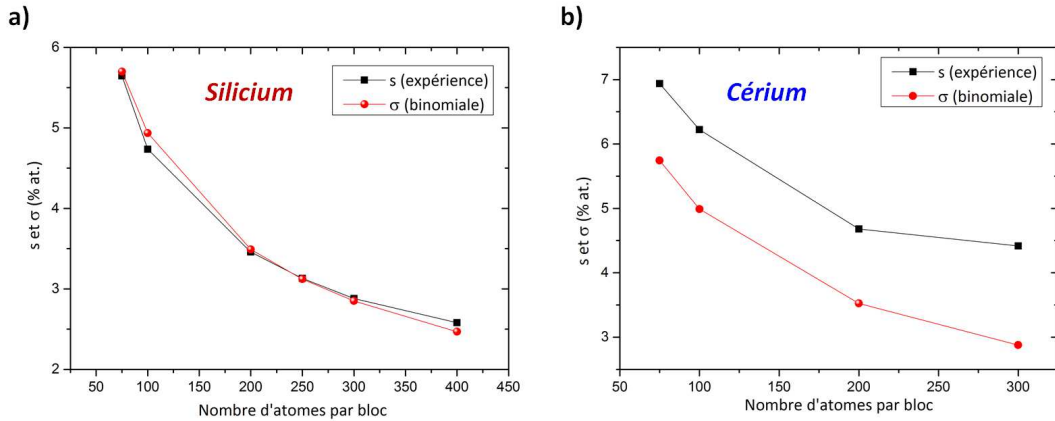


FIGURE 2.13 – Test de Thuvander de l'échantillon non recuit de  $\text{SiO}_{1.5}$  dopé 3 %at Ce. a) Pour les atomes de silicium et b) pour ceux de cérium.

### 2.2.2.2 Identification des précipités

Pour tous les échantillons présentant une répartition inhomogène des atomes, nous pouvons chercher à isoler des phases spécifiques afin de quantifier leur composition et d'avoir accès aux différentes grandeurs caractéristiques qui les définissent (leur taille, leur densité, ...).

Ces phases qui sont majoritairement des particules dans notre travail se présentent sous formes de précipités quasi sphériques à interfaces abruptes. L'identification individuelle de chaque précipité est réalisée grâce à un algorithme d'identification de cluster. La méthode utilisée dans ce travail s'appelle iso-position et se décompose en deux étapes :

- Le volume est découpé en cubes de taille paramétrable. Dans notre cas, nous avons choisi des boîtes de  $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$ . La composition dans chaque cube est ensuite mesurée. Une valeur de concentration est ensuite attribuée à chaque atome du volume grâce à une interpolation linéaire des compositions des cubes voisins de l'atome (voir figure 2.14). Si cette composition répond au seuil ( $X_{\text{Si}} \geq 55\% \text{at.}$  et  $X_{\text{Ce}} \geq 10\% \text{at.}$ ) l'atome est considérée comme étant dans le précipité.
- La seconde étape consiste à associer chaque atome à un cluster. Pour cela on définit une distance de séparation maximale notée  $d$  et égale à  $0,2 \text{ nm}$  dans notre cas. Si la distance séparant deux atomes labélisés comme appartenant au précipité

## Chapitre 2. Silice enrichie en silicium et dopée aux terres rares : élaboration & caractérisation structurale et optique

---

est inférieure à  $d$ , ils feront partie du même précipité. Une fois que tous les atomes ont été regroupés en précipités, ne seront gardés que les précipités contenant un nombre minimal  $N$  d'atomes.

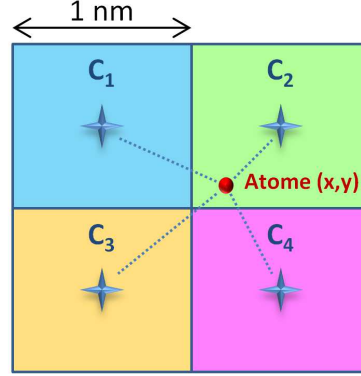


FIGURE 2.14 – Représentation schématique de la sélection des atomes de précipité par iso-position.

Nous remarquons donc que le résultat de l'identification des amas peut dépendre du maillage, du choix du seuil de concentration et des paramètres  $d$  et  $N$ .

Les précipités sont ensuite identifiées puis numérotés. Le résultat de l'iso-position sur les nanoparticules de  $Si$  dans une couche  $SiO_{1.5}$  dopée  $Ce$  est montré sur la figure 2.15. La cartographie des atomes de silicium est présentée sur la figure 2.15.a. Après identification des nanoparticules, les atomes de silicium appartenant aux nanoparticules peuvent être mis en évidence (voir figure 2.15.b). Enfin, l'algorithme d'identification individualise chaque particule et lui attribue un numéro avec des couleurs différentes (voir figure 2.15.c).

## 2.2. La sonde atomique tomographique

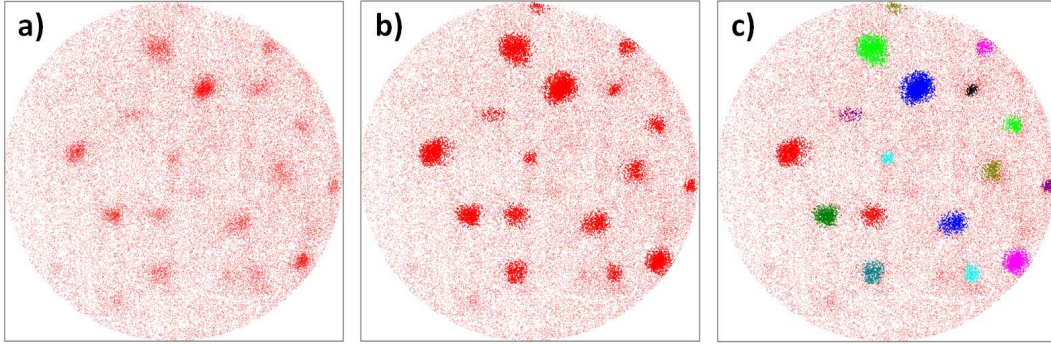


FIGURE 2.15 – Représentation en vue plane d’une couche mince  $\text{SiO}_{1.5}$  dopée Ce. a) Tous les atomes de silicium. b) Les atomes de Si appartenant aux nanoparticules de Si sont représentés en gras après identification. c) Chaque particule est identifiée puis numérotée, une couleur différente est attribuée à chaque particule. Volume :  $30 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$ .

Cette procédure sera effectuée sur l’ensemble des échantillons présentant des nanoparticules afin d’étudier l’évolution individuelle ou collective de leurs propriétés (concentration, taille, densité,...).

### 2.2.2.3 Mesure de composition

La composition du matériau analysé peut être déduite du spectre de masse obtenu en calculant la concentration des éléments qui le composent. La concentration  $C$  d’un élément est simplement le rapport entre le nombre d’atomes de cet élément sur le nombre d’atomes total. L’incertitude statistique  $\Delta C$  sur la mesure dépend de la taille du volume analysé, c’est à dire du nombre  $N$  d’atomes pris en compte pour le calcul. Elle est donnée par la relation :

$$\Delta C = 2\sqrt{\frac{C(1 - C)}{N}} \quad (2.15)$$

#### • Composition des précipités

Après identification des précipités, il est possible d’analyser individuellement chaque particule. On connaît, par exemple, le nombre d’atomes des éléments qui la compose. Il est donc possible de calculer la composition du précipité. Comme nous l’avons mentionné précédemment, l’effet de grandissement local peut biaiser la composition au sein du précipité. Pour assurer la pertinence des mesures de composition des précipités, nous

## Chapitre 2. Silice enrichie en silicium et dopée aux terres rares : élaboration & caractérisation structurale et optique

---

avons choisi la méthode de mesure de la composition à cœur du précipité. Cette méthode consiste à choisir une boîte de taille suffisamment petite pour mesurer la concentration au centre des précipités sans intercepter les interfaces. Après avoir placé la boîte au cœur des précipités, on trace le spectre de masse associé aux atomes sélectionnés. On somme tous les spectres de masse obtenus dans chaque précipité pour calculer la composition au sein des précipités. Cette méthode est fiable si l'utilisateur fait attention à placer la boîte correctement dans le précipité.

### • Composition de la matrice

Après identification des précipités, il est possible de les séparer de la matrice. Le volume ainsi obtenu est composé uniquement des atomes de la matrice. Il suffit alors de compter les atomes pour en identifier la composition.

#### 2.2.2.4 Distribution de taille et rayon moyen

En plus de la composition, une analyse en sonde atomique peut fournir des informations importantes sur la dimension et la densité des particules ainsi que la fraction volumique de la phase présente.

Le diamètre  $d_i$  d'une particule est simplement déduit du nombre d'atomes qu'il contient  $N_i$  avec  $Q$  le rendement de la sonde atomique et du volume atomique  $V_{at}$ . En considérant des particules sphériques (ce qui est le cas dans notre étude), le diamètre  $d$  est donné par la relation suivante :

$$d_i = 2 \times \left( \frac{3}{4} \frac{N_i V_{at}}{\pi Q} \right)^{1/3} \quad (2.16)$$

Un diamètre moyen  $\bar{d}$  sur toutes les particules détectées est ensuite calculé :

$$\bar{d} = \sum_{i=1}^{N_{particules}} \frac{d_i}{N_{particules}} \quad (2.17)$$

La densité volumique  $\rho_v$  de précipités est donnée par :

$$\rho_v = \frac{N_{particules}}{V} \quad (2.18)$$

---

## 2.2. La sonde atomique tomographique

---

avec  $V$  le volume de l'échantillonnage. Enfin la fraction atomique  $f_a$  d'une espèce chimique dans une phase  $\beta$  est donnée par le rapport entre le nombre d'atomes appartenant à la phase  $\beta$  ( $N_\beta$ ) et le nombre d'atomes total dans le volume analysé ( $N_T$ ) :

$$f_a = \frac{N_\beta}{N_T} \quad (2.19)$$

### 2.2.2.5 Distribution de distances aux premiers voisins (1NN)

La méthode 1NN nous permet d'étudier la distribution des dopants dans un volume de sonde atomique. Elle est basée sur les distributions de distances aux premiers voisins [150].

Les distributions de distances aux premiers voisins peuvent théoriquement s'écrire comme :

$$P(r) = 4\pi r^2 Q C_0 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi Q C_0 r^3\right) \quad (2.20)$$

où  $P(r)$  représente la densité de probabilité d'avoir deux atomes voisins à une distance comprise entre  $r$  et  $r + dr$ .  $Q$  et  $C_0$  sont respectivement le rendement de détection et la concentration de dopant mesurée.

Pour une distribution aléatoire, la distance la plus probable ( $r_0$ ) entre deux premiers voisins est obtenue lorsque la distribution  $P(r)$  est maximale ( $dP/dr = 0$ ) et elle est donnée par :

$$r_0 = \left(\frac{1}{2\pi Q C_0}\right)^{1/3} \quad (2.21)$$

Pour un tel système, une distribution unique et une seule distance probable sont observées.

Dans le cas où la distribution des atomes est inhomogène et pour lequel on peut identifier deux phases ( $A$  et  $B$ ), deux distances maximales sont alors attendues. Par conséquent, la densité de probabilité  $P(r)$  pour la phase  $A$  et la phase  $B$  peut être décrite comme étant la somme de la distribution intrinsèque de chaque phase :

$$P(r) = (1 - f)[4\pi r_A^2 Q C_A \exp\left(-\frac{4}{3}\pi Q C_A r_A^3\right)] + f[4\pi r_B^2 Q C_B \exp\left(-\frac{4}{3}\pi Q C_B r_B^3\right)] \quad (2.22)$$

## Chapitre 2. Silice enrichie en silicium et dopée aux terres rares : élaboration & caractérisation structurale et optique

$f$  correspond à la fraction atomique de dopants dans la phase  $\beta$  et est donnée par :

$$f = \frac{C_B}{C_0} \left( \frac{C_0 - C_A}{C_B - C_A} \right) \quad (2.23)$$

À titre d'illustration, la figure 2.16 montre les distributions de distances aux premiers voisins expérimentales (APT Data) et théoriques (Model) dans le cas (a) d'une distribution homogène et (b) d'une distribution inhomogène.

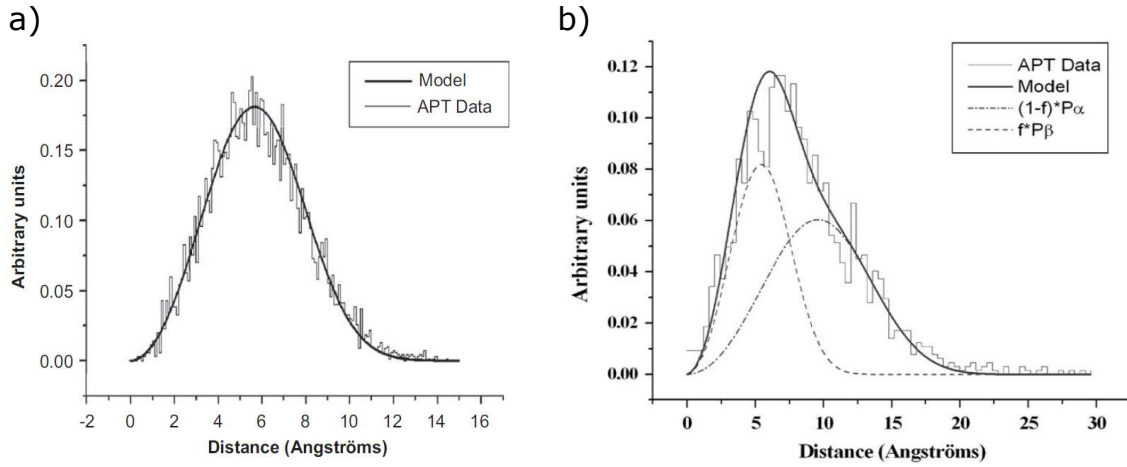


FIGURE 2.16 – Distributions de distances aux premiers voisins expérimentales (APT Data) et théoriques (Model). a) cas d'une distribution homogène ; b) cas d'une distribution inhomogène. Tiré de [150].

## 2.3 La photoluminescence

La spectrométrie de photoluminescence (PL) est une technique permettant de caractériser les propriétés optiques d'un matériau. Comme son nom l'indique, elle est basée sur la capacité de certains matériaux à émettre spontanément de la lumière après une excitation optique.

Les mesures de photoluminescence impliquent l'excitation d'un électron vers un état d'énergie supérieure. Le retour de l'électron excité vers l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie  $h\nu$  correspondant à la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental.

### 2.3. La photoluminescence

---

Dans un matériau semiconducteur, l'excitation ne se produit que pour énergie de photon incident supérieure ou égale à celle du gap du matériau. Dans le cas des lanthanides, l'énergie du rayonnement doit être égale aux niveaux d'absorption de la terre rare.

Les mesures de  $PL$  sur les échantillons  $SiO_x$  dopés au  $Ce$  ont été effectuées à l'Institut Jean Lamour. La source d'excitation utilisée est un laser à gaz He-Cd de longueur d'onde  $325\text{ nm}$  capable d'exciter directement les nanoparticules de  $Si$  et les ions de  $Ce$ . Concernant les échantillons  $SiO_x$  dopés à l' $Er$ , les mesures de  $PL$  ont été faites au laboratoire CIMAP avec une longueur d'onde excitation de  $476\text{ nm}$  non résonante avec les ions d' $Er$  mais résonante avec les nanoparticules de  $Si$ .



# Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_{1,5}$ dopées $Ce$

---

Ce chapitre présente les résultats des analyses des couches minces  $SiO_{1,5}$  dopées  $Ce$  par photoluminescence et sonde atomique tomographique. Les couches minces  $SiO_{1,5}$  étudiées ont été déposées par évaporation sur des substrats de silicium. Elles contiennent un excès de  $Si$  de 10% par rapport à  $SiO_2$ . Après recuit à haute température, une séparation de phase est attendue dans les couches. Celle-ci devrait donner lieu à la formation des nanoparticules de  $Si$  pures dans une matrice de  $SiO_2$  selon la réaction :



Cette démixtion va ainsi conduire à la formation de nanoparticules de  $Si$  dans les films. Cependant, nous pouvons nous interroger sur l'influence du dopant sur cette réaction. Comment sont distribués les ions de  $Ce$  dans les couches ? Quelle est leur influence sur la formation des nanoparticules de  $Si$  ? Comment sont corrélées les propriétés optiques et la matière à l'échelle nanométrique ? Telles sont les questions auxquelles nous tentons de répondre dans le présent chapitre.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'influence du traitement thermique sur les propriétés optiques et sur la structure à l'échelle nanométrique des couches minces  $SiO_{1,5}$  dopées  $Ce$ . La deuxième partie traite quant à elle de l'influence de la concentration en  $Ce$  sur les propriétés optiques et sur la nanostructure. Pour chaque partie, une corrél-

lation est effectuée, à la lumière des informations obtenues, entre les propriétés optiques et la nanostructure des échantillons.

## 3.1 Influence du traitement thermique

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la température de recuit sur les propriétés optiques des couches minces *SiO<sub>1,5</sub>* dopées avec 3% *at. Ce*, puis nous nous sommes intéressés à la caractérisation de leur structure à l'échelle nanométrique. Enfin, l'évolution de la luminescence a été corrélée à la nanostructure observée. Pour réaliser cette étude, nous avons effectué trois recuits différents à 900°C, 980°C et 1100°C sur nos échantillons (cf. chapitre 2).

### 3.1.1 Propriétés optiques

Tout d'abord, les propriétés optiques de nos échantillons ont été étudiées en utilisant la photoluminescence (PL) à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.1 qui représente l'intensité de la PL en fonction de la longueur d'onde entre 250 et 900 nm. La longueur d'onde d'excitation utilisée est  $\lambda_{ex} = 260$  nm, capable d'exciter d'une façon directe les ions de *Ce* et les nanoparticules de *Si* (si elles sont présentes dans nos couches).

Pour tous les échantillons analysés, nous observons un seul pic traduisant une contribution unique dans la région spectrale bleue autour de  $\lambda \simeq 410$  nm. Étant donné qu'aucune émission n'a été détectée dans la même gamme spectrale pour les films minces *SiO<sub>1,5</sub>* non dopés [151], la luminescence peut être attribuée sans ambiguïté à la transition dipolaire électrique  $5d - 4f$  permise des ions de  $Ce^{3+}$ . Pour l'échantillon non recuit, l'émission est faible. Après un recuit à 900°C et 980°C, une extinction quasi-totale de la luminescence est notée. Enfin, une augmentation significative de l'intensité de PL est observée après recuit à 1100°C. Il est à noter que cette intensité est huit fois plus intense que celle de l'échantillon non recuit.

### 3.1. Influence du traitement thermique

Pour l'ion  $Ce$ , bien que les états  $4f$  soient protégés par les états  $5s$  et  $5p$ , les états  $5d$  dans lesquels l'électron de la couche  $4f$  sera excité sont exposés à l'environnement local. Ainsi, la forme de la réponse spectrale, la position du pic et l'intensité de la PL entre les différents recuits peuvent suggérer une évolution de la structure de nos couches [152].

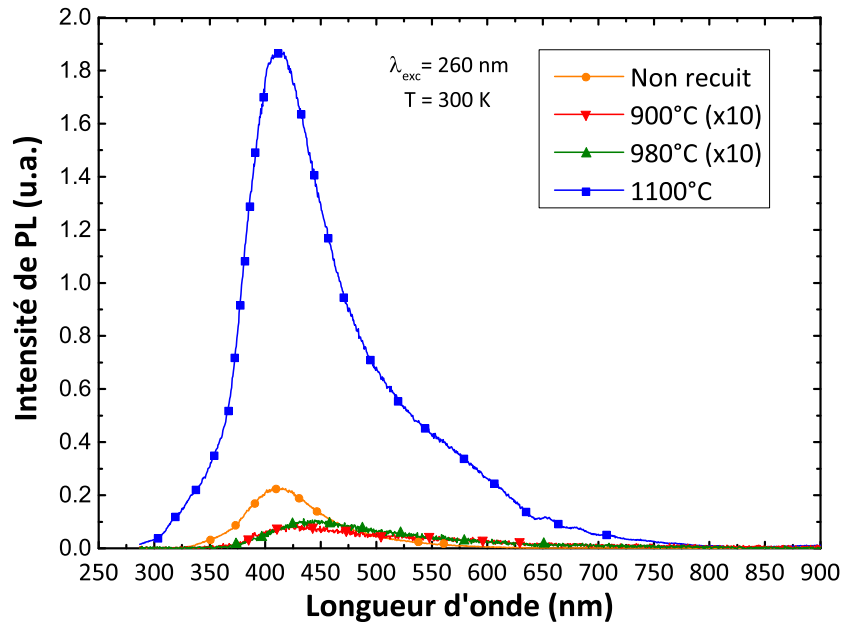


FIGURE 3.1 – Spectre de photoluminescence à température ambiante de couches minces de  $SiO_{1.5}$  dopées avec 3% at.  $Ce$  et recuites à différentes températures.

La chute brutale de la PL pour les recuits à  $900^{\circ}C$  et  $980^{\circ}C$  suggère deux hypothèses :

- Un changement de valence des ions cérium de  $Ce^{3+}$  à  $Ce^{4+}$  les rendant ainsi inactifs optiquement. Ceci peut être provoqué, par exemple, par la formation de phases telles que l'oxyde de cérium  $CeO_2$  ou le silicate de cérium  $CeSiO_4$ . En effet, les ions cérium peuvent exister sous deux formes : trivalents ( $Ce^{3+}$ ) et tétravalents ( $Ce^{4+}$ ) en perdant deux électrons de la couche  $6s$  et un ou deux électrons de la couche  $4f$ . Les ions  $Ce^{4+}$  sont optiquement inactifs à cause de l'absence d'électrons sur la couche  $4f$ .
- La diffusion et la ségrégation des ions du cérium durant le recuit : dans ce cas, un

transfert d'énergie non radiatif entre ions de cérium voisins aura lieu, entraînant ainsi une perte de luminescence, bien que l'ion soit sous un état de valence 3+. En outre, une question se pose sur l'origine de la réapparition d'une intense luminescence du cérium à 1100°C. Certains auteurs ont observé un comportement similaire et l'ont attribué à la formation de silicates de cérium [114, 124].

Afin d'explicitier les différents mécanismes responsables de l'évolution de l'intensité de luminescence avec la température de recuit, nous allons nous intéresser par la suite à la structure à l'échelle nanométrique des échantillons étudiés.

### 3.1.2 Analyses structurales des couches

#### 3.1.2.1 Spectrométrie de photoélectron X (XPS)

Comme mentionné dans le paragraphe précédent, la perte de luminescence à 900°C et 980°C peut être provoquée par le changement de valence des ions de cérium. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures de spectrométrie de photoélectrons *X* (*XPS*) ont été effectuées sur les échantillons à l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine par Jennifer Weimmerskirch-Aubatin et ses collaborateurs.

Cette technique exploite l'effet photoélectrique découvert par Einstein. En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie  $h\nu$ ; et afin de retrouver son état de stabilité initial, il émet un électron. La spectroscopie *XPS* permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Dans notre cas, par le biais de cette technique, nous allons pouvoir déterminer l'environnement chimique et le degré d'oxydation des ions de cérium dans les matrices d'oxyde.

Les différents états de valence sont caractérisés par des pics bien définis apparaissant à différentes énergies de liaison, permettant ainsi la discrimination entre  $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$  [153, 154]. La figure 3.2 présente les spectres *XPS* du niveau *3d* du *Ce* obtenus pour les couches minces *SiO<sub>1,5</sub>* dopées avec 3% *at.* de *Ce*, recuits à 900°C et 1100°C. Pour les deux échantillons analysés, la forme des spectres est très similaire. Dans le but de

### 3.1. Influence du traitement thermique

déconvoluer les différents pics, étroitement espacés en énergie de liaison, les spectres ont été modélisés en tenant compte des contributions dues à  $Ce^{3+}$  et à  $Ce^{4+}$ . Les courbes bleues et vertes de la figure 3.2 correspondent respectivement aux contributions de  $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$  [154]. Pour les deux échantillons, la contribution des ions  $Ce^{3+}$  est dominante ( $\simeq 93\%$ ) [135, 151]. De plus, la contribution isolée caractéristique de  $Ce^{4+}$  à une énergie de liaison de 920 eV n'est pas détectable. La quantité de  $Ce^{4+}$  est donc faible dans nos couches.

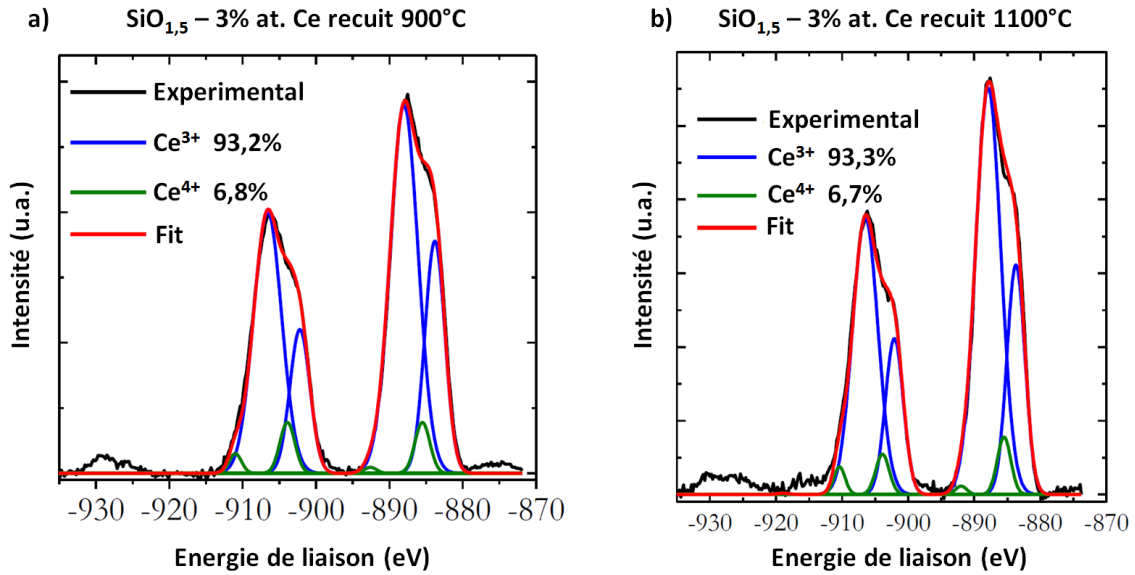


FIGURE 3.2 – Spectres XPS obtenus par caractérisation du niveau 3d du cérium des couches minces  $SiO_{1.5}$  dopées avec 3% at. de Ce. a) recuit à 900°C et b) recuit à 1100°C. Tiré de [135, 151].

De ces observations, nous pouvons exclure un changement d'état de valence comme origine principale de la perte de PL constatée à 900°C et 980°C. Ainsi, pour vérifier si l'hypothèse de formation d'agrégats riches en Ce en est la cause, nous étudions par la suite la structure à l'échelle nanométrique des couches par sonde atomique tomographique.

### 3.1.2.2 Sonde atomique tomographique

Les films minces *SiO<sub>1,5</sub>* dopés avec 3% *at.* de *Ce* ont été caractérisés par sonde atomique tomographique (SAT). Dans ce qui suit, nous présentons les différents résultats obtenus.

- **Échantillon non recuit**

La figure 3.3 montre des coupes planes de la reconstruction 3D des atomes a) de *Si*, b) d'*O* et c) de *Ce* obtenues après analyse en sonde atomique de l'échantillon non recuit. Chaque point rouge, vert et bleu représente respectivement un atome de silicium, un atome d'oxygène et un atome de cérium. Visuellement, il est difficile de conclure sur l'homogénéité de la distribution des atomes de *Si* (voir figure 3.3.a) et d'*O* (voir figure 3.3.b). Pour cette raison, nous avons effectué le test statistique proposé par Thuvander *et al.* [149], détaillé dans le chapitre 2. Les résultats de ce test sont présentés sur la figure 3.4. Pour les atomes de *Si* (voir figure 3.4.a), la courbe expérimentale (*s*) s'ajuste bien avec la loi binomiale (*σ*), ce qui indique une répartition aléatoire de ces atomes. Ceci n'est pas le cas des atomes d'*O* où la courbe expérimentale (*s*) est nettement au dessus de la binomiale (*σ*) (voir figure 3.4.b). Le test montre alors que les atomes d'oxygènes ne peuvent pas être considérés comme étant distribués de façon homogène. Des petites fluctuations de concentration sont ainsi présentes (voir figure 3.3.b). La présence d'amas enrichis en *Ce* est clairement observée sur la cartographie des atomes de *Ce* (voir figure 3.3.c). Ceci a été également confirmé par le test statistique présenté sur la figure 3.4.c. À certains endroits (cf. cercles pointillés), les zones riches en *Ce* se superposent avec celles riches en *O*. Ce résultat permet d'affirmer que les atomes de *Ce* et d'*O* tendent à se regrouper pendant la croissance de la couche.

### 3.1. Influence du traitement thermique

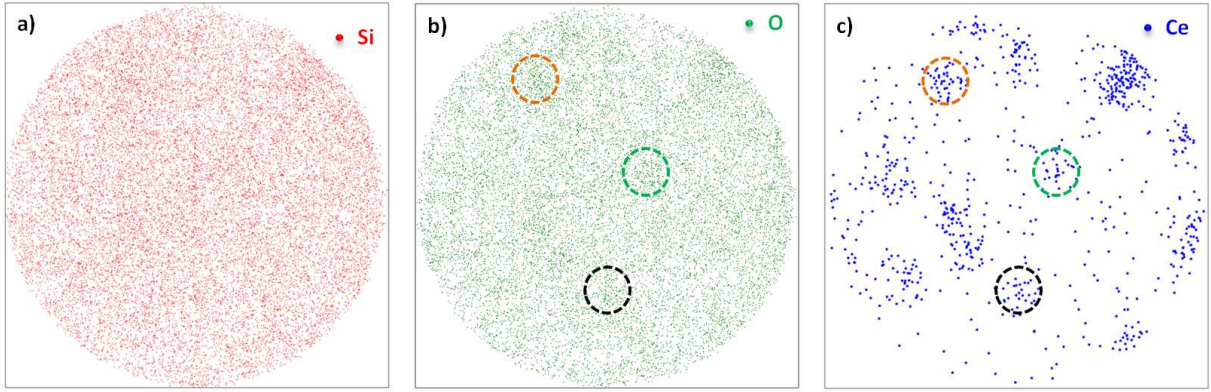


FIGURE 3.3 – Images en vue plane des atomes a) de Si, b) d'O et c) de Ce obtenues par analyse en sonde atomique tomographique de la couche mince  $\text{SiO}_{1.5}$  dopée avec 3% at. Ce non recuite. Volumes représentés :  $23 \times 23 \times 4 \text{ nm}^3$ .

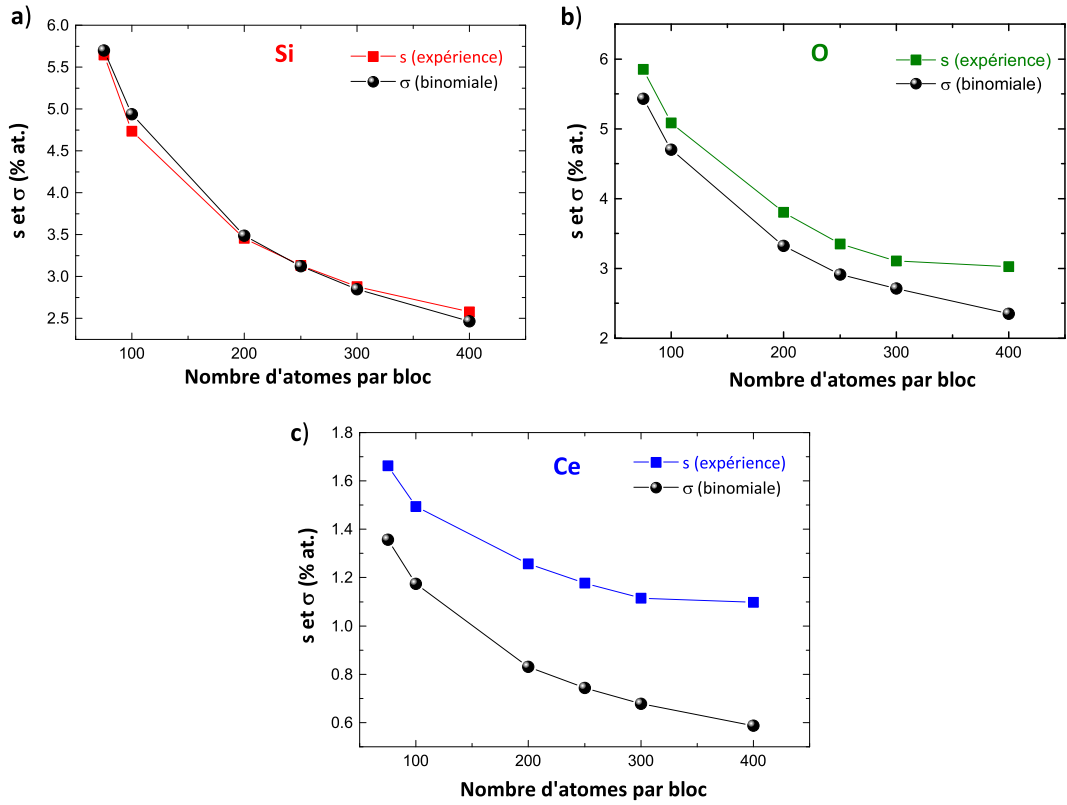


FIGURE 3.4 – Test statistique d'homogénéité appliqué à la couche mince  $\text{SiO}_{1.5}$  dopée avec 3% at. Ce non recuite. a) pour les atomes de Si, b) pour les atomes d'O et c) pour les atomes de Ce.

• **Échantillon recuit à 900°C**

Les résultats obtenus en sonde atomique pour l'échantillon recuit à 900°C sont présentés sur la figure 3.5. Nous observons visuellement un début de séparation de phase entre le *Si* en excès et *SiO<sub>2</sub>* (voir figure 3.5.a). Ceci est justifié par la formation d'agglomérats de *Si* (cercles en pointillés sur la figure 3.5.a). Il est bien connu qu'un recuit d'une heure à 900°C est suffisant pour amorcer la séparation de phase dans la silice enrichie en silicium [48], ce qui est en accord avec nos résultats. Cependant, la croissance des nanoparticules de silicium n'a pas lieu de manière classique comme il est connu dans les systèmes *SiO<sub>x</sub>* non dopés [27]. En effet, la superposition des deux cartographies des atomes de *Si* et de *Ce* (voir figure 3.5.c) révèle que les zones riches en *Si* et *Ce* se trouvent exactement au même endroit. Les atomes de silicium diffusent vers les amas riches en *Ce* créés pendant le dépôt du film, formant ainsi des nanoparticules contenant du *Si*, du *Ce* et de l'*O*. Ce résultat révèle l'effet de la présence du cérium sur la précipitation des atomes de *Si* dans la couche. Nous pouvons aussi noter, à partir des figures 3.3 et 3.5, que la morphologie des zones riches en *Ce* pour l'échantillon recuit à 900°C ressemble à celle de l'échantillon non recuit. Ce point sera détaillé plus loin dans ce chapitre.

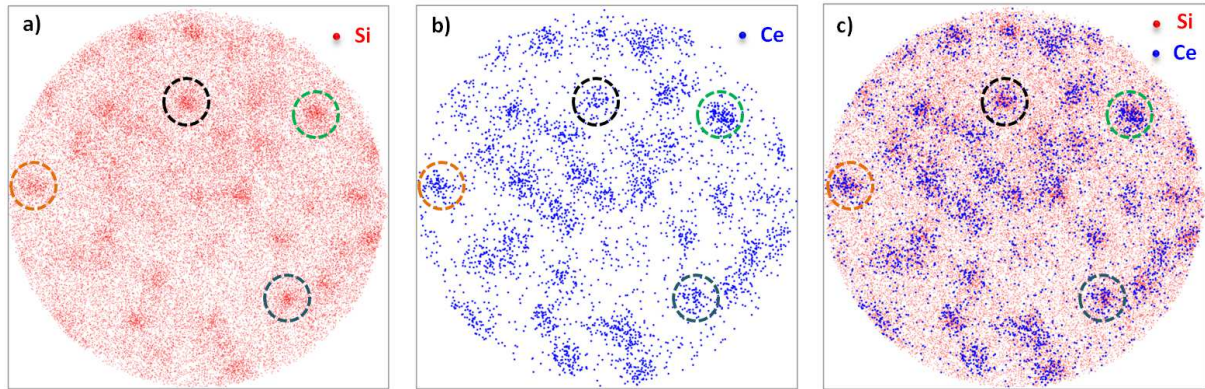


FIGURE 3.5 – Images en vue plane des atomes de a) *Si*, de b) *Ce* et c) superposés, obtenues par sonde atomique tomographique de la couche mince *SiO<sub>1,5</sub>* dopée avec 3% at. *Ce* et recuite à 900°C. Volumes représentés :  $32 \times 32 \times 5 \text{ nm}^3$ .

• **Échantillon recuit à 980°C**

La figure 3.6 illustre les résultats de sonde atomique obtenus sur l'échantillon recuit à 980°C. Une morphologie similaire à celle de l'échantillon recuit à 900°C a été observée,

### 3.1. Influence du traitement thermique

à savoir des zones localement enrichies en  $Si$ ,  $Ce$  et  $O$ . Cependant, pour certains de ces enrichissements (surlignés par les cercles en pointillés de la figure 3.6.c), un découplage local, des atomes de silicium et des nanoparticules  $Si-Ce-O$  formées précédemment, est observé. Cette observation est le constat du début d'une séparation de phase à l'échelle nanométrique entre le silicium et les particules riches en  $Ce$ . Afin de confirmer cette évolution, nous avons analysé l'échantillon recuit à plus haute température ( $1100^\circ C$ ).

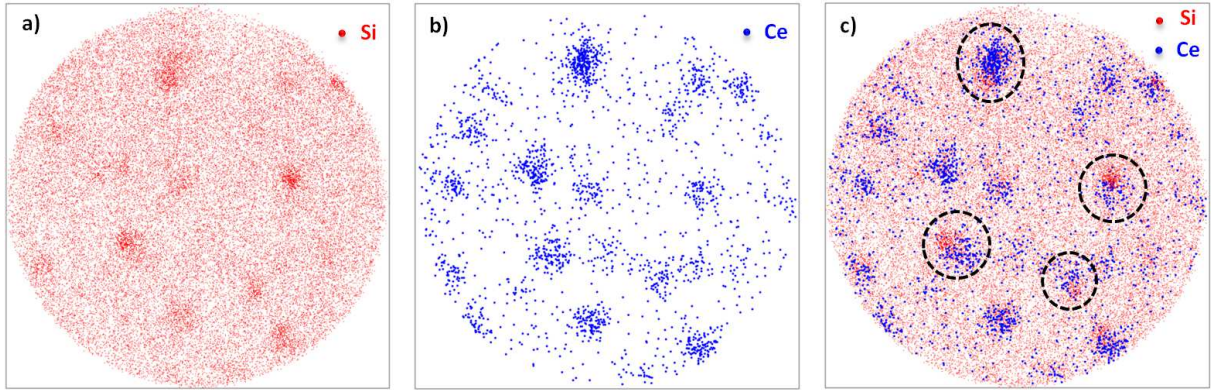


FIGURE 3.6 – Images en vue plane des atomes de a)  $Si$ , de b)  $Ce$  et c)  $Si$  et  $Ce$  superposés, obtenues par sonde atomique tomographique de la couche mince  $SiO_{1.5}$  dopée avec 3% at.  $Ce$  et recuit à  $980^\circ C$ . Volumes représentés :  $28 \times 28 \times 5 \text{ nm}^3$ .

#### • Échantillon recuit à $1100^\circ C$

La figure 3.7 représente les cartographies du silicium et du cérium pour la couche  $SiO_{1.5}$  dopée 3% at.  $Ce$  recuite à  $1100^\circ C$ . La croissance des agrégats, mise en évidence précédemment, semble se poursuivre. Les amas de silicium paraissent clairement divisés en deux parties, avec une première zone très dense en  $Si$  et une seconde moins dense (voir figure 3.7.a). La superposition des deux cartographies montre que la partie la plus riche en silicium est isolée, mais que la surconcentration en cérium se superpose avec la zone moins dense en silicium. Seuls des amas en deux parties existent dans la structure avec d'un côté un lobe uniquement composé de silicium, et de l'autre un amas contenant du cérium, du silicium et de l'oxygène. Ceci est mis en évidence d'une manière plus explicite sur un profil de concentration à travers les particules présenté sur la figure 3.8. Le profil montre clairement la présence de trois zones : une première riche en  $Si$  (zone I), une deuxième moins riche en  $Si$ , contenant aussi du  $Ce$  et de l' $O$  (zone II) et une troisième

### Chapitre 3. Caractérisation structurale et optique des couches minces $\text{SiO}_{1.5}$ dopées $\text{Ce}$

qui correspond à la matrice (zone III). Cette observation nous permet de conclure qu'une séparation de phase à l'échelle nanométrique entre le  $\text{Si}$  et les nanoparticules  $\text{Si}-\text{O}-\text{Ce}$  a eu lieu à  $1100^\circ\text{C}$ . De plus, la densité volumique des zones riches en  $\text{Ce}$  est environ 5 fois plus faible que celle des échantillons recuits à plus faible température. Au vue des résultats précédents, il s'agit probablement d'un mécanisme de coalescence. En effet, la densité des zones riches  $\text{Ce}-\text{Si}-\text{O}$  diminue au profit de leurs tailles.

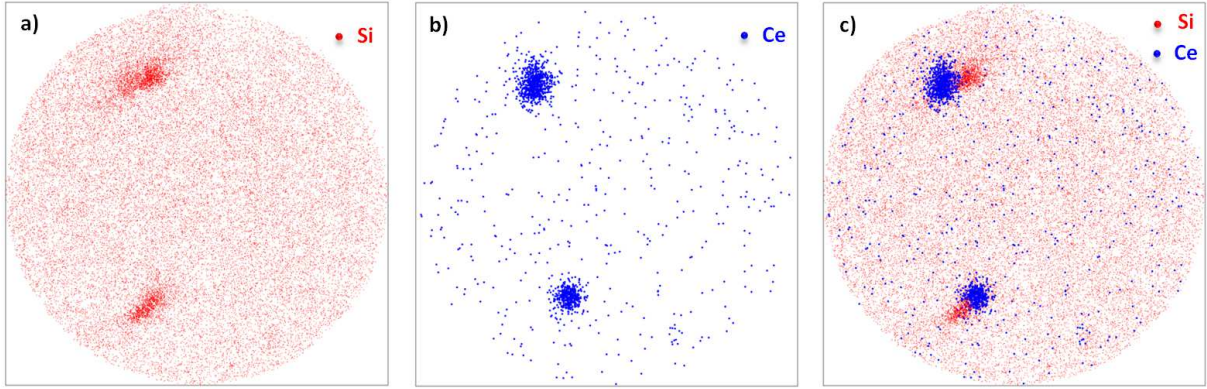


FIGURE 3.7 – Images en vue plane des atomes de  $\text{Si}$  et de  $\text{Ce}$  obtenues par sonde atomique tomographique de la couche mince  $\text{SiO}_{1.5}$  dopée avec 3% at.  $\text{Ce}$  et recuite à  $1100^\circ\text{C}$ . Volumes représentés :  $31 \times 31 \times 3 \text{ nm}^3$ .

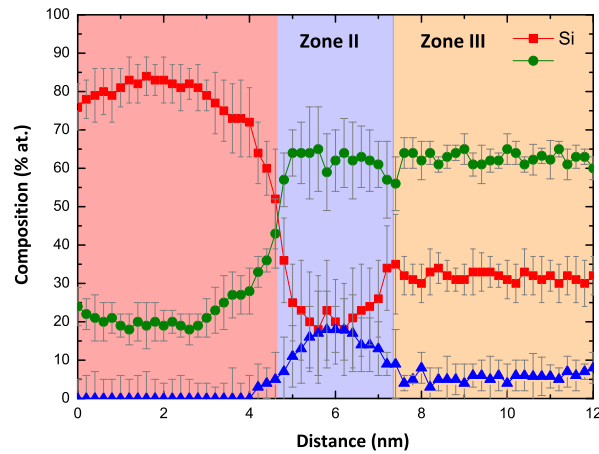


FIGURE 3.8 – Profil de concentration réalisé à travers les nanoparticules.

### 3.1. Influence du traitement thermique

---

#### • Distributions de distances aux premiers voisins

La sonde atomique tomographique offre à la fois la possibilité d'observer la distribution de la matière en trois dimensions et surtout la possibilité de quantifier les précipités présents dans l'échantillon. Les reconstructions obtenues en SAT, discutées auparavant, montrent des morphologies des amas de  $Ce$  similaires pour l'échantillon non recuit et ceux recuits en dessous de  $1100^\circ C$ . Ainsi, la diffusion du  $Si$  semble être plus dominante que celle du  $Ce$ . Ceci pouvant se justifier par le fait que la séparation de phase  $Si - SiO_2$  s'amorce avant la diffusion du  $Ce$ .

Afin de suivre l'évolution de la distribution spatiale des atomes de  $Ce$ , nous avons appliqué la méthode statistique de la distribution de distance aux premiers voisins (First nearest neighbor  $1NN$ ) développée par Philippe et al. [150] et présentée en détail dans le chapitre 2. Pour une concentration uniforme en  $Ce$ , la distribution  $1NN$  expérimentale doit être symétrique. En revanche, si des variations de concentration de  $Ce$  existent dans le volume, la distribution  $1NN$  est alors asymétrique et peut être déconvoluée en deux contributions : celle des atomes de  $Ce$  appartenant aux précipités et celle des atomes de  $Ce$  dilués la matrice.

La figure 3.9 présente les distributions  $1NN$  obtenues sur l'échantillon non recuit (a) et ceux recuits à  $900^\circ C$  (b),  $980^\circ C$  (c) et  $1100^\circ C$  (d). Deux contributions sont observées pour chacun des quatre échantillons analysés, traduisant la présence de deux phases dans notre système. Nous associons ces deux phases à une phase  $\beta$  riche en  $Ce$  et une phase  $\alpha$  d'atomes de  $Ce$  dilués dans la matrice. La position des pics pour chacune des deux distributions, celle du  $Ce$  dans les précipités ( $\beta$ ) et du  $Ce$  dans la matrice ( $\alpha$ ), représente la distance la plus probable d'atomes de  $Ce$  premiers voisins à l'intérieur ( $r_\beta$ ) et à l'extérieur des précipités ( $r_\alpha$ ) respectivement.

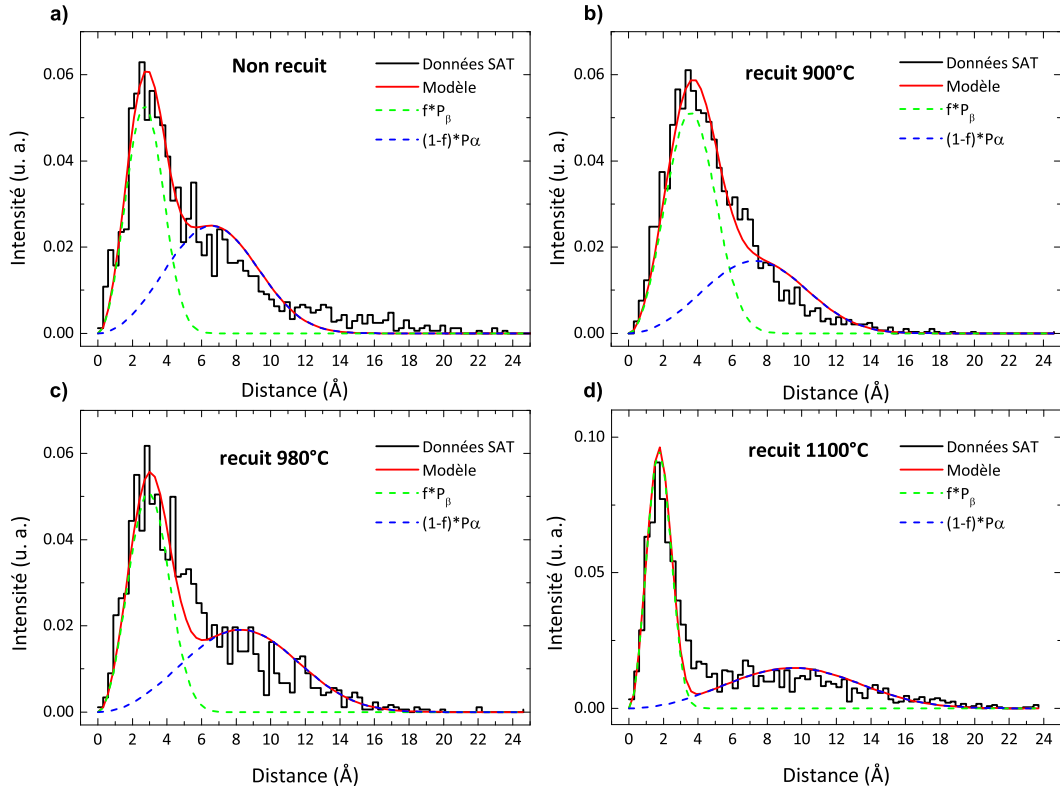


FIGURE 3.9 – Distributions de distances aux premiers voisins des atomes de  $\text{Ce}$  de l'échantillon  $\text{SiO}_{1,5}$  dopé 3% at.  $\text{Ce}$  : (a) non recuit et recuit à (b) 900, (c) 980 et (d) 1100°C.

Les valeurs normalisées de ces distances, par rapport à la distance la plus probable d'atomes de  $\text{Ce}$  premiers voisins dans la cas d'une distribution homogène, sont reportées dans le tableau 3.1.  $f_\alpha$  et  $f_\beta$  représentent respectivement la fraction atomique des atomes de  $\text{Ce}$  dans la matrice ( $\alpha$ ) et celle dans les précipités ( $\beta$ ). Il est à noter que les distances et les fractions mesurées par cette méthode ne représentent pas tout à fait les valeurs réelles à cause des artefacts expérimentaux tels les effets de grandissement locaux et les différents ions formés lors de l'évaporation. Nous remarquons que  $\Delta r_\alpha$  est quasiment constant avec la température de recuit. Ceci indique que la distribution aux premiers voisins entre les atomes de  $\text{Ce}$  dans la matrice ne varie pas significativement avec le recuit. Donc, la concentration de  $\text{Ce}$  n'évolue pas dans la matrice. D'autre part,  $\Delta r_\beta$  augmente jusqu'à une température de recuit de 900°C puis diminue pour des températures plus élevées.

### 3.1. Influence du traitement thermique

L'augmentation de  $\Delta r_\beta$  à  $900^\circ C$  peut être expliquée par la diffusion du  $Si$  vers les zones riches en  $Ce$  (voir figure 3.5). Puis l'éjection des atomes de  $Si$  de ces zones, induite par la séparation de phase entre le  $Si$  et les zones riches  $Si - Ce - O$ , provoque une diminution de la distance inter- $Ce$  à plus haute température (voir figures 3.6 et 3.7). La valeur la plus petite obtenue est celle de l'échantillon recuit à  $1100^\circ C$  où la séparation de phase est la plus marquée (voir figure 3.7). Aussi, la fraction atomique du  $Ce$  dans la matrice est quasiment constante ( $\sim 50\%$ ). Par ces observations, nous pouvons déduire que les atomes de  $Ce$  diffusent avec la température de recuit, mais, à chaque fois,  $\sim 50\%$  de ces atomes restent dilués dans la matrice. Cette quantité correspond donc à la solubilité des atomes de  $Ce$  dans  $SiO_x$ . Les recuits favorisent juste une réorganisation des atomes de  $Ce$  au niveau des précipités riches en  $Ce$  pour tendre vers une phase stable.

TABLE 3.1 – Les valeurs  $\Delta r_\alpha$ ,  $\Delta r_\beta$ ,  $f_\alpha$  et  $f_\beta$  calculées par la méthode de distributions de distances aux premiers voisins.

	$SiO_{1,5}$ dopé 3% at. $Ce$			
	Non recuit	$900^\circ C$	$980^\circ C$	$1100^\circ C$
$\Delta r_\alpha$	1, 21	1, 28	1, 23	1, 29
$f_\alpha$ (%)	54	51	52	46
$\Delta r_\beta$	0, 49	0, 63	0, 44	0, 23
$f_\beta$ (%)	46	49	48	54

Pour conclure, la méthode statistique 1NN permet de quantifier ce qui a été observé visuellement sur les images de SAT pour les échantillons recuits en dessous de  $1100^\circ C$ , c'est à dire que la diffusion des atomes de  $Si$  domine celle du  $Ce$ .

### Chapitre 3. Caractérisation structurale et optique des couches minces *SiO<sub>1,5</sub> dopées Ce*

#### • Mesures de composition globale des échantillons

Le tableau 3.2 regroupe les compositions mesurées pour les échantillons de la série *SiO<sub>1,5</sub>* dopée 3% *at. Ce*, dans les différents états de recuit, analysés en sonde atomique. Nous notons un bon accord sur la teneur en silicium, qui, cependant, est légèrement plus élevée que celle attendue lors de l'élaboration. Pour *SiO<sub>1,5</sub>*, nous attendions un excès de *Si* de 10%. Également, la concentration en *Ce* est légèrement plus faible que celle de 3% estimée pendant le dépôt.

Ce faible écart entre composition globale mesurée et composition nominale, ainsi que la variation de composition entre les différents échantillons peuvent être liés, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2, au pic d'oxygène obtenu à 16 *u.m.a* sur le spectre de masse. Celui-ci peut être identifié comme étant  $O_2^{2+}$ ,  $O_1^{1+}$  ou bien même une superposition des deux. Ceci peut donc induire une sous ou sur-estimation de la teneur en oxygène dans l'échantillon, induisant ainsi un léger changement dans la mesure de composition. D'autre part, la faible concentration en *Ce*, mesurée pour l'échantillon recuit à 1100°C est certainement liée à un effet statistique et peut être expliquée par le petit volume analysé en *SAT*. En effet, les nanoparticules riches en *Ce* sont de tailles importantes et en faible densité numérique. Un biais dans la mesure de composition peut apparaître en raison de la faible statistique de détection.

TABLE 3.2 – Mesures de composition globale des échantillons analysés en sonde atomique.

	Element (% at.)			Excès Si (%)
	Si	O	Ce	
Non recuit	40,2 ± 0,2	57,6 ± 0,2	2,2 ± 0,4	11,7
900°C	40,2 ± 0,2	57,4 ± 0,2	2,4 ± 0,4	11,7
980°C	40,5 ± 0,2	57,2 ± 0,2	2,3 ± 0,4	12,2
1100°C	40,3 ± 0,2	58,1 ± 0,2	1,6 ± 0,4	11,4

#### • Mesures de composition des nanoparticules

Afin d'obtenir une meilleure compréhension du mécanisme de précipitation dans ce système, l'identification des phases présentes dans les couches est nécessaire. Les compositions de toutes les particules riches en *Ce* sont présentées sur un diagramme ternaire *Si – O – Ce* sur la figure 3.10. Sur ce diagramme, nous indiquons les différentes phases

### 3.1. Influence du traitement thermique

stables qui peuvent être formées (cf. triangles noirs sur la figure 3.10). Pour l'échantillon non recuit, nous remarquons une dispersion de composition dans les zones riches en  $Ce$ . La concentration en  $Ce$  varie de 5 à 10% et celle de  $Si$  de 20 à 36%. La composition des amas ne correspond à aucune phase stable. Après recuit à  $900^\circ C$ , la composition reflète un enrichissement en silicium (jusqu'à  $\sim 40\%$ ) et un appauvrissement en oxygène pour une concentration en  $Ce$ , à peu près constante, de  $\sim 8\%$ . Également, aucune phase stable n'est détectée pour l'échantillon recuit à  $980^\circ C$  mais le diagramme montre que les amas ont tendance à s'appauvrir en silicium et convergent vers la stœchiométrie  $Ce_2Si_2O_7$ . Ceci explique le début de la séparation de phase au sein même des amas.

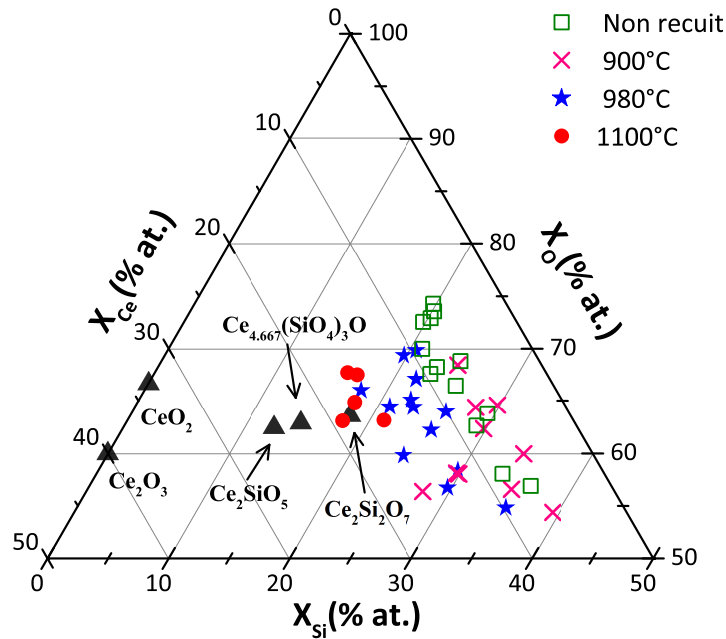


FIGURE 3.10 – Mesures de composition des zones riches en  $Ce$  en fonction de la température de recuit rapportées sur un diagramme ternaire.

Enfin, après un recuit à  $1100^\circ C$ , nous remarquons que la composition des précipités converge vers celle d'une phase stable. La composition moyenne des précipités mesurée dans le volume analysé est de  $X_{Ce} = 16.3 \pm 0.4\% \text{ at.}$ ,  $X_{Si} = 18.2 \pm 0.4\% \text{ at.}$  et  $X_O = 65.5 \pm 0.4\% \text{ at.}$  Celle-ci apparaît compatible avec la stœchiométrie d'un disilicate de cérium

### Chapitre 3. Caractérisation structurale et optique des couches minces *SiO<sub>1,5</sub> dopées Ce*

---

$Ce_2Si_2O_7$ . En raison du faible volume analysé, la statistique de mesure est faible sur les particules de  $Ce_2Si_2O_7$ . Nous ne pouvons alors pas totalement exclure la formation du composé  $Ce_{4,667}(SiO_4)_3O$  qui peut coexister avec la phase  $Ce_2Si_2O_7$  comme mentionné dans la littérature [69, 114, 124]. Notons que les nanoparticules de  $Si$  sont pures dans tout l'échantillon. Enfin, pour le recuit à  $1100^\circ C$ , la matrice quant à elle est composée de la silice  $SiO_2$  et d'atomes de  $Ce$  dilués qui n'appartiennent pas aux particules de disilicate. Ceci indique que tous les atomes de silicium en excès présents initialement dans l'échantillon ont été consommés soit dans les nanoparticules de  $Si$  pures soit dans la phase  $Ce_2Si_2O_7$ .

#### • Reconstruction 3D de l'échantillon recuit à $1100^\circ C$

La figure 3.11 représente les cartographies, issues du volume reconstruit après analyse en sonde atomique, de  $Si$  (a),  $Ce$  (b) et  $O$  (c) pour l'échantillon recuit à  $1100^\circ C$ . Pour chacun de ces éléments, nous remarquons la présence des zones riches correspondant à la présence des nanoparticules de  $Si$  et de disilicate de cérium  $Ce_2Si_2O_7$ . D'autre part, des atomes de  $Si$ ,  $Ce$  et  $O$  sont également distribués dans la matrice. La cartographie du cérium met en évidence la présence des ions de  $Ce$  dilués dans la matrice. La fraction atomique  $f_a^{Ce}$  des atomes de cérium dans les précipités est définie comme le rapport du nombre d'atomes de  $Ce$  dans la phase  $Ce_2Si_2O_7$  ( $N_{Ce}^C$ ) sur le nombre total de  $Ce$  dans le volume analysé ( $N_{Ce}^T$ ) :

$$f_a^{Ce} = \frac{N_{Ce}^C}{N_{Ce}^T} \quad (3.2)$$

Suivant cette équation, la fraction atomique des atomes de cérium dans les précipités est estimée à  $f_a^{Ce} = 54\%$  (en bon accord avec celle mesurée par la méthode 1NN (cf. tableau 3.1)). Ceci suggère qu'environ 46% des ions de  $Ce$  restent dilués dans la matrice sous forme d'ions isolés tandis que le reste (54%) forme la phase de silicate de cérium  $Ce_2Si_2O_7$ .

Cette information unique que la sonde atomique peut apporter est très intéressante à discuter. En effet, le fait que 46% des atomes de cérium soient toujours dilués dans la matrice nous permet d'avoir une estimation sur la limite de solubilité du  $Ce$  dans la silice. La composition initiale en  $Ce$  est de  $\sim 2,3 \pm 0,4 \text{ \% at.}$  (cf. tableau 3.2). Nous pouvons

### 3.1. Influence du traitement thermique

---

donc estimer la limite de solubilité à  $1100^{\circ}C$ , en faisant l'hypothèse que le système est à l'équilibre thermodynamique, à  $\sim 1 \pm 0,4 \text{ \% } at.$  soit  $\sim (6,6 \pm 3) \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ .

La figure 3.11.d présente une isoconcentration sur les particules riches en *Si* (rouge) et en *Ce* (bleu). Les seuils de concentration de *Si* et de *Ce* utilisés sont respectivement 75% *at.* et 10% *at.*. Le seuil choisi pour imager le *Si* étant supérieur à la concentration de *Si* dans le silicate ; seules les nanoparticules pures en *Si* sont visibles sur cette isoconcentration. La reconstruction 3D met en évidence le fait que chaque nanoparticule de *Si* pure est accolée à une nanoparticule de  $Ce_2Si_2O_7$ . La densité numérique de ces nanoparticules est estimée à  $(2,4 \pm 0,7) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

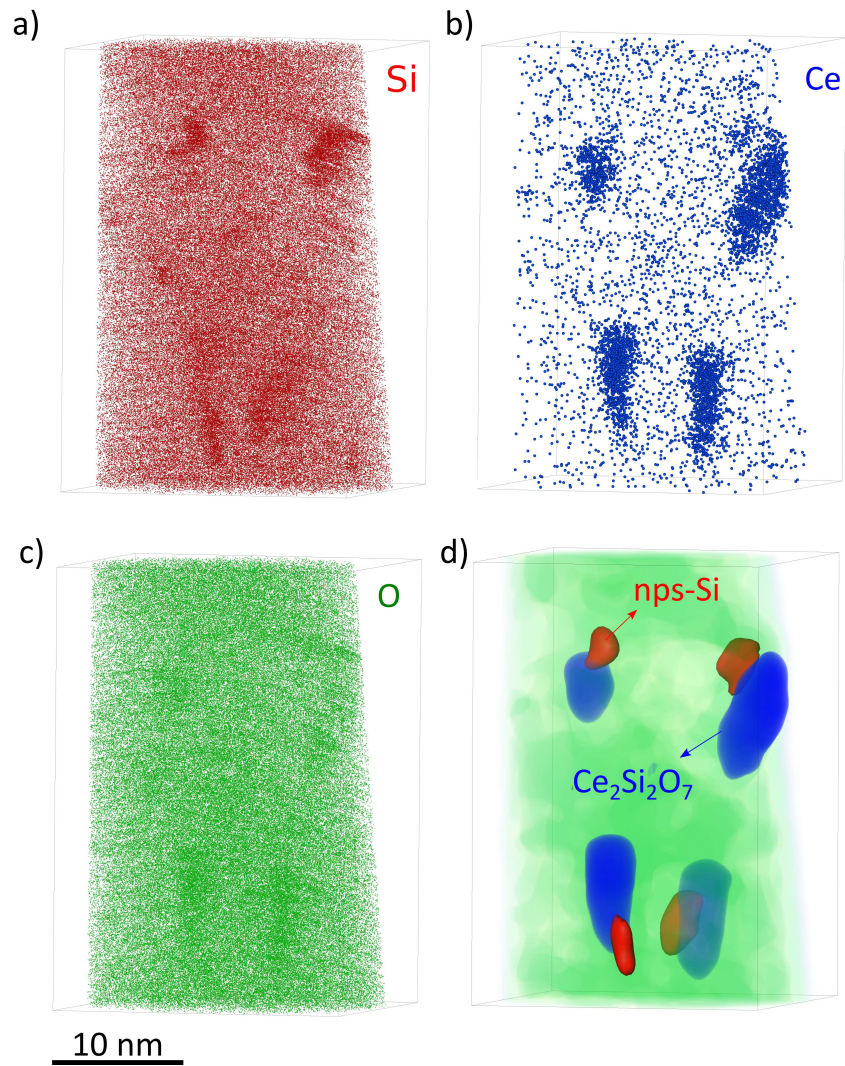


FIGURE 3.11 – Reconstruction 3D de l'échantillon  $\text{SiO}_{1,5}$  dopé 3% at.  $\text{Ce}$  recuit à  $1100^\circ\text{C}$ . Cartographie de  $\text{Si}$  (a),  $\text{Ce}$  (b),  $\text{O}$  (c) et isoconcentration sur les particules riches  $\text{Si}$  et  $\text{Ce}$  (d).

### 3.1. Influence du traitement thermique

Un autre avantage d'une analyse en SAT est la possibilité de mesurer avec précision la taille des particules comme décrit dans le chapitre 2. La figure 3.12 présente la distribution des tailles de nanoparticules de  $Si$  et de  $Ce_2Si_2O_7$ . La taille des nanoparticules de  $Si$  varie entre 1 et 5,5 nm avec un diamètre moyen de 3,4 nm. La taille des nanoparticules de  $Ce_2Si_2O_7$  varie entre 3 et 7 nm avec un diamètre moyen de 5 nm. A noter que cette distribution de taille est réduite à un volume local de quelques centaines de nanomètres cubes analysé en sonde atomique, ne contenant que peu de particules. Ainsi, elle peut ne pas être représentative sur tout l'échantillon.

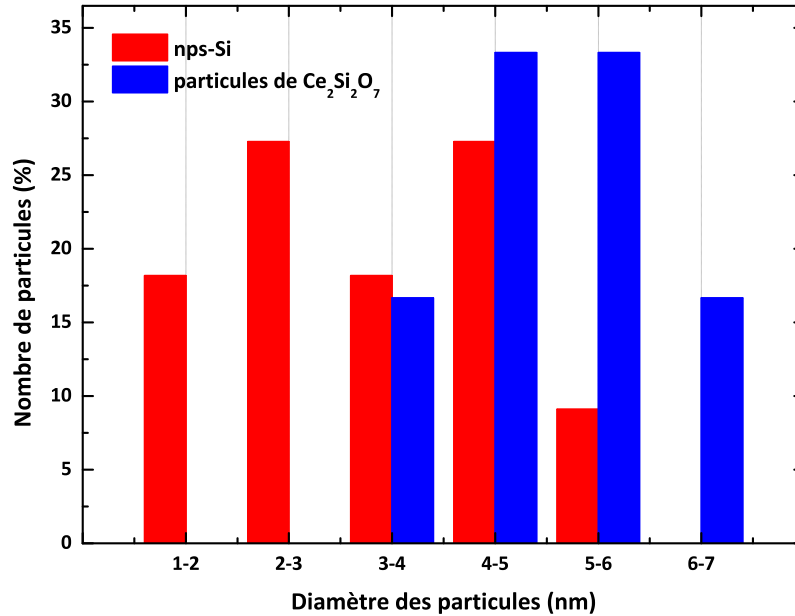


FIGURE 3.12 – Distribution de diamètres des nanoparticules de  $Si$  (en rouge) et de  $Ce_2Si_2O_7$  (en bleu) dans le volume analysé de l'échantillon  $SiO_{1,5}$  dopé 3% at.  $Ce$  et recuit à  $1100^\circ C$ .

#### • Analyse en microscope électronique en transmission

Afin d'obtenir une information sur la structure cristalline des phases précipitées, l'échantillon recuit à  $1100^\circ C$  a été observé en microscopie électronique en transmission (MET).

La figure 3.13 présente les images obtenues par MET sur cet échantillon. Sur la

### Chapitre 3. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_{1.5}$ dopées $Ce$

---

figure 3.13.a, réalisée en mode haute résolution (HRTEM), les particules de  $Si$  (contraste clair) et les phases riches en  $Ce$  (contraste sombre) sont clairement identifiées. Certaines des nanoparticules de  $Si$  semblent être cristallisées ce qui est cohérent avec des études antérieures sur les nanoparticules de  $Si$  dans la silice [48, 155]. Les images EFTEM du pic de plasmon de  $Si$  et du  $N_{4,5}$  core-loss edge du  $Ce$  sont superposées sur les figures 3.13 (b) et (d) et (c) et (d), respectivement. L'image par énergie filtrée (EFTEM) (voir figure 3.13.b) du  $Si$  a été obtenue par un fenêtrage à une énergie de  $17 \pm 2$  eV, caractéristique de l'énergie de perte de plasmon des nanoparticules de  $Si$  dans la silice [14]. Sur cette image, les nanoparticules de  $Si$  sont associées aux contrastes clairs. Aussi, des régions sombres ont été identifiées dans leur voisinage immédiat. Ces zones sombres correspondent aux zones riches en cérium comme représenté sur la figure 3.13.c. Cette image a été obtenue en filtrant à une perte d'énergie de 125 eV, caractéristique du  $Ce$  oxydé [156].

En conséquence, à la fois la SAT et le MET confirment que des nanoparticules de  $Si$  et des particules riches en  $Ce$  sont formées dans l'échantillon. De plus, elles sont accolées les unes aux autres. En outre, les images MET montrent que les particules sont circulaires. Ceci implique que les particules dans l'échantillon sont sphériques. La forme allongée des amas observés par la SAT est due à l'effet de grandissement local pendant l'analyse [147], comme suggéré dans le chapitre 2. Enfin, comme le montre la figure 3.13.d, des nanoparticules riches en  $Ce$  de tailles plus importantes que celles observées en SAT peuvent se former ( $> 10$  nm). La distribution de taille est donc plus large que celle obtenue en sonde atomique.

### 3.1. Influence du traitement thermique

---

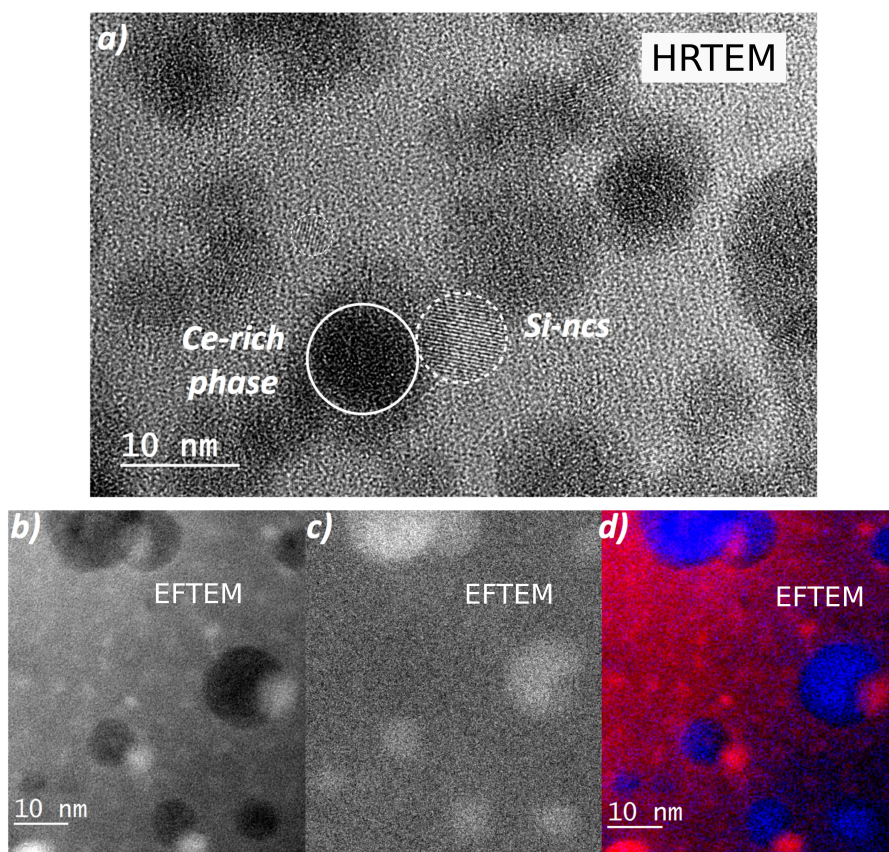


FIGURE 3.13 – Images de microscopie électronique en transmission en vue plane du film mince  $\text{SiO}_{1.5}$  dopé 3% at. Ce recuit à  $1100^\circ\text{C}$ . a) vue plane de la couche en mode HRTEM; b) et c) images en mode EFTEM du silicium et du cérium respectivement; d) carte couleur du Si (en rouge) et du Ce (en bleu).

### 3.1.3 Corrélation entre la structure à l'échelle nanométrique et les propriétés optiques

Toutes les informations obtenues précédemment par la SAT nous permettent de comprendre profondément l'évolution des propriétés optiques discutées auparavant. En particulier, la perte de luminescence à 900 et 980°C, qui peut être attribuée à la présence des amas non stables riches en *Ce*. Ainsi, un transfert d'énergie non radiatif entre les ions de *Ce* voisins a lieu [157].

Par ailleurs, la réapparition surprenante de l'émission lumineuse à 1100°C résulte de la formation de la phase stable de disilicate de cérium  $Ce_2Si_2O_7$ . Ce composé est connu pour être luminescent dans la gamme bleu/violet [114, 123], ce qui est cohérent avec nos mesures de PL. L'intensité d'émission des nanoparticules de  $Ce_2Si_2O_7$  est très forte, bien que leur taille identifiée par SAT et MET soit petite ( $< 20\text{ nm}$ ). Il semble que la présence de  $Ce_2Si_2O_7$  fournisse un moyen efficace pour atteindre une densité élevée d'ions trivalents  $Ce^{3+}$  sans souffrir d'interactions ion-ion, qui imposent généralement une limite supérieure pour la concentration optimale d'un dopant à base de terre rare dans les films d'oxyde de silicium. La structure des liaisons dans le réseau  $Ce_2Si_2O_7$  assure que tous les ions de cérium dans la nanostructure sont optiquement actifs et émettent à la même longueur d'onde assurant une excellente émission dans le bleu à la température ambiante. Par ailleurs, il convient de noter que  $Ce_2Si_2O_7$  peut exister sous différentes formes polymorphes [123]. Dans cette étude, nous ne sommes pas en mesure d'identifier le polymorphe présent dans notre échantillon ou de confirmer si un seul est présent.

D'autre part, la reconstruction 3D en SAT, pour l'échantillon recuit à 1100°C, met en évidence la formation de nanoparticules pures en *Si*. Leur taille moyenne est de l'ordre de  $3,4 \pm 0,8\text{ nm}$ . Ceci est compatible avec le confinement des porteurs de charge et l'émission de lumière généralement prévue entre 700 – 800 nm. Cependant, les spectres de PL ne montrent aucun signal optique de ces nanoparticules. Tout d'abord, nous pouvons penser à un transfert d'énergie entre les nanoparticules de *Si* et les ions de *Ce* dans la phase  $Ce_2Si_2O_7$  comme il a été observé pour d'autres terres rares comme l'erbium [158] et le néodyme [159]. Cependant, un travail effectué par Weimmerskirch-

### 3.2. Influence de la concentration en $Ce$

---

Aubatin *et al.* [95] sur un matériau similaire affirme qu'aucun transfert d'énergie entre les ions de  $Ce$  et les nanoparticules de  $Si$  n'est possible. En effet, le cérium ne présente pas de niveau d'énergie résonnant avec les nanoparticules de silicium contrairement à d'autres terres rares comme l'erbium ou le néodyme. Nous pouvons donc exclure cette hypothèse comme responsable de l'absence de signal des nanoparticules de  $Si$ . En se basant sur les données de sonde atomique obtenues, et plus particulièrement sur la reconstruction 3D de l'échantillon recuit à  $1100^{\circ}C$  représentée sur la figure 3.11, nous avons mentionné auparavant que toutes les nanoparticules de  $Si$  sont localisées à proximité des  $Ce_2Si_2O_7$ . Nous pouvons alors proposer que l'absence de la luminescence des nanoparticules de  $Si$  peut être due à des canaux de recombinaisons non-radiatives induits par l'interface et la proximité immédiate des  $Ce_2Si_2O_7$ .

Pour vérifier cette hypothèse, une étude en PL et en SAT a été effectuée en fonction de la concentration de  $Ce$  dans nos échantillons. La partie qui suit sera dédiée à la présentation et la discussion des résultats obtenus.

## 3.2 Influence de la concentration en $Ce$

Afin d'étudier l'influence de la concentration en  $Ce$  sur les propriétés optiques et sur la structure à l'échelle nanométrique des couches, des échantillons  $SiO_{1,5}$  dopés  $Ce$  ont été élaborés à l'Institut Jean Lamour en gardant l'excès de  $Si$  constant à 10% et en faisant varier uniquement la concentration en  $Ce$  de 0,7 à 4% *at.*. Une fois élaborés, les échantillons ont été soumis à un recuit de 5 *min RTA* à  $1100^{\circ}C$  pour lequel une forte luminescence du  $Ce$  avait été mise en évidence pour le film  $SiO_{1,5}$  dopé 3% *at.*  $Ce$ .

### 3.2.1 Propriétés optiques

La figure 3.14 présente les spectres de PL obtenus entre 300 et 1000 *nm* sur les couches  $SiO_{1,5}$  dopées  $Ce$  et recuites à  $1100^{\circ}C$  pour des concentrations en  $Ce$  variant de 0,7 à 4% *at.*. Pour une concentration en  $Ce$  inférieure à 3% *at.*, nous pouvons distinguer deux bandes de luminescence : une première, centrée sur 450 *nm* provenant des ions de  $Ce^{3+}$

### Chapitre 3. Caractérisation structurale et optique des couches minces $\text{SiO}_{1.5}$ dopées $\text{Ce}$

comme mentionné précédemment ; et une seconde bande de luminescence centrée autour de 750 nm. Cette dernière est due à des recombinaisons radiatives entre les électrons et les trous confinés dans les nanoparticules de  $\text{Si}$  comme déjà observé classiquement dans les systèmes  $\text{SiO}_x$  non dopés [14, 160].

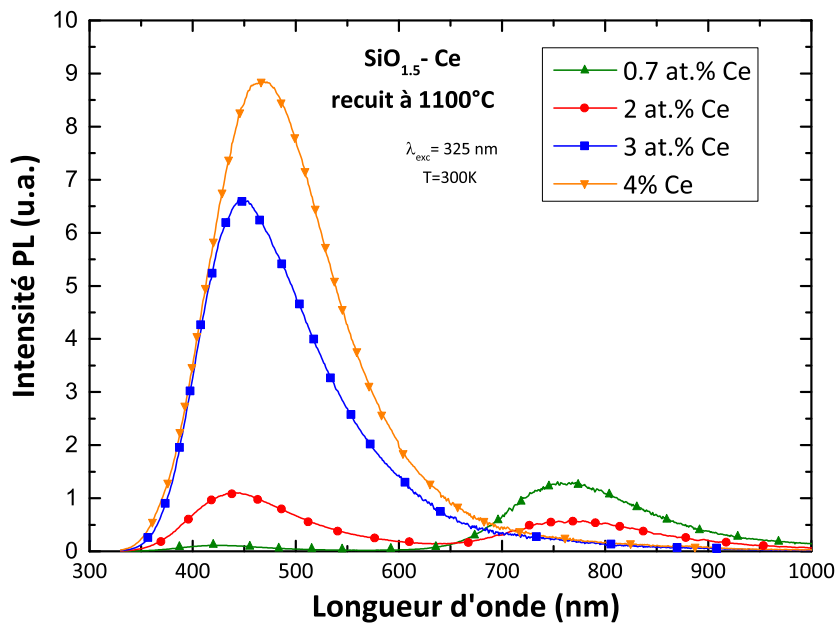


FIGURE 3.14 – Influence de la concentration en  $\text{Ce}$  sur les spectres de photoluminescence des couches  $\text{SiO}_{1.5}$  dopées  $\text{Ce}$  et recuites à 1100°C.

En effet, nous savons qu'un excès de  $\text{Si}$  dans la silice peut conduire à la formation de nanoparticules de  $\text{Si}$  après un recuit. Par conséquent, la présence de nanoparticules de  $\text{Si}$  et leur signature optiques n'est pas surprenante. De plus, nous remarquons que lorsque la concentration en  $\text{Ce}$  augmente, l'intensité de PL des nanoparticules de  $\text{Si}$  diminue alors que simultanément celle liée au  $\text{Ce}$  augmente. Pour les échantillons dopés 0,7% *at.* et 2% *at.* en  $\text{Ce}$ , l'intensité de PL est faible. Puis, une augmentation remarquable est observée pour les échantillons dopés 3% *at.* et 4% *at.*. Ceci suggère que l'évolution de la PL de  $\text{Ce}$  n'est pas linéaire avec la concentration.

Pour comprendre l'origine de l'évolution de la photoluminescence ainsi que la perte

d'émission des nanoparticules de  $Si$  pour des concentrations élevées en  $Ce$  (entre 2 et 3%  $at.$ ), la structure à l'échelle nanométrique de ces échantillons a été analysée par  $SAT$ .

#### 3.2.2 Sonde atomique tomographique

Les échantillons  $SiO_{1.5}$  dopés 0,7%, 2%, 3% et 4%  $at. Ce$  et recuits à  $1100^{\circ}C$  ont été analysés par sonde atomique tomographique. Dans ces échantillons, seule la concentration en  $Ce$  varie et l'excès de  $Si$  est toujours de 10%.

La figure 3.15 représente les cartographies 3D obtenues par  $SAT$  pour lesquelles une identification d'amas a été effectuée sur le silicium et sur le  $Ce$ ; afin de détecter ou non la présence de particules dans nos échantillons. Dans tous les échantillons, des nanoparticules pures en  $Si$  ( $nps - Si$ ) et des particules riches en  $Ce$  ont été mises en évidence.

L'échantillon dopé 0,7%  $at. Ce$  présente une forte densité de nanoparticules de  $Si$ . Aussi, la reconstruction révèle que dans certains endroits des nanoparticules sont accolées à celles riches en  $Ce$ . Sur le volume reconstruit de l'échantillon dopé 2%  $at. en Ce$ , nous remarquons que la densité des nanoparticules de  $Si$  diminue. En même temps, la population des particules riches en  $Ce$ , ainsi que celle des particules de  $Si$  accolées, augmentent. Enfin, pour les échantillons dopés 3 et 4%  $at. en Ce$ , toutes les  $nps - Si$  détectées dans le volume sont liées aux particules riches en  $Ce$ .

L'effet de la concentration en  $Ce$  sur la formation des  $nps - Si$  est clairement démontré. La reconstruction en 3D révèle l'existence de deux populations de nanoparticules de  $Si$  : des nanoparticules libres et des nanoparticules liées aux précipités riches en  $Ce$ . Les nanoparticules dites "libres" n'apparaissent que pour des faibles concentrations en  $Ce$  (0,7 et 2%  $at.$ ). En effet, celles-ci disparaissent pour les films dopés 3 et 4%  $at. Ce$ . Dans ce cas, toutes les nanoparticules de silicium sont liées aux précipités de  $Ce$ .

Ce changement de répartition des  $nps - Si$  dans les couches est fortement lié à l'augmentation de la concentration en  $Ce$ . Leur taille et leur densité sont sans ambiguïté fortement impactées. Par la suite, nous allons nous intéresser à la quantification de ces paramètres dans le but de mieux comprendre les mécanismes régissant cette évolution.

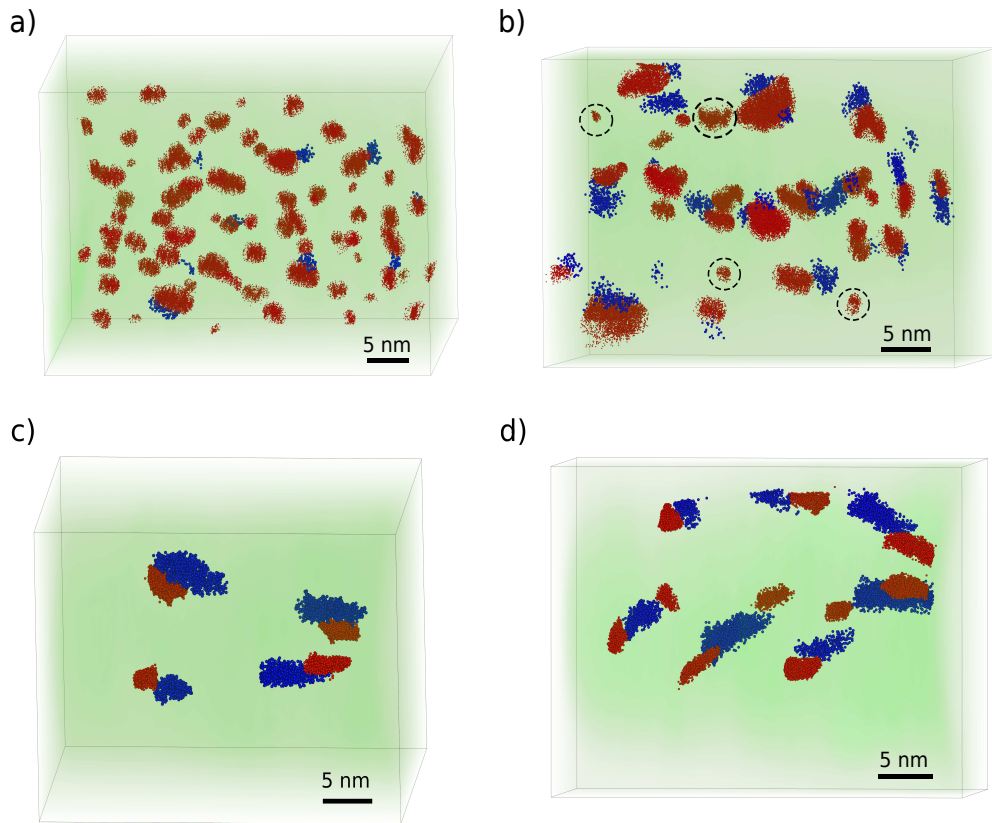


FIGURE 3.15 – Répartition des nanoparticules de  $\text{Si}$  et riches en  $\text{Ce}$  dans les volumes analysés en sonde atomique tomographique des échantillons  $\text{SiO}_{1.5}$  dopés (a) 0.7% (b) 2% (c) 3% et (d) 4%  $\text{at. Ce}$  et recuits à  $1100^\circ\text{C}$ .

#### • Mesures de composition globale des échantillons

Le tableau 3.3 recense les mesures de composition effectuées sur les échantillons analysés. Pour l'échantillon contenant nominalelement 0,7%  $\text{at. Ce}$ , la composition en  $\text{Ce}$ , mesurée en sonde atomique ( $0,8\% \pm 0,3\%$ ), est en bon accord avec la composition attendue. Par contre, pour tous les autres échantillons la teneur en  $\text{Ce}$  est inférieure à la quantité estimée pendant le dépôt. Ceci peut être expliqué par la formation de précipités de  $\text{Ce}$  et la faible portion de l'échantillon global analysée en sonde atomique.

### 3.2. Influence de la concentration en $Ce$

TABLE 3.3 – Mesures de composition globale des échantillons analysés.

Echantillon	Element (% at.)			Excès Si (%)
	Si	O	Ce	
0.7% at. Ce	40,4 ± 0,1	58,8 ± 0,1	0,8 ± 0,3	11,1
2% at. Ce	40,0 ± 0,1	58,7 ± 0,1	1,3 ± 0,3	10,8
3 % at. Ce	40,3 ± 0,2	58,1 ± 0,2	1,60 ± 0,4	11,4
4% at. Ce	39,4 ± 0,2	58,3 ± 0,1	2,30 ± 0,4	10,5

#### • Mesures de composition des nanoparticules

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'identification des phases en présence dans les échantillons.

Le tableau 3.4 recense les mesures de la composition moyenne effectuées sur les nanoparticules riches en  $Ce$ . Pour l'échantillon dopé 0,7%, la composition ne correspond pas à la stoechiométrie d'un composé défini. De la même manière, pour l'échantillon dopé 2%, aucune phase stable n'apparaît bien que ces amas soient plus riches en  $Ce$ . Cependant, en effectuant des mesures de composition individuelle sur chaque particule, nous avons remarqué qu'une faible proportion des particules ( $\sim 20\%$ ) a une composition proche de  $Ce_2Si_2O_7$ . Cela traduit un premier impact de l'augmentation de la concentration en  $Ce$  sur l'évolution de la phase riche en  $Ce$ . Un silicate de cérium stable de stoechiométrie  $Ce_2Si_2O_7$  est bien défini pour l'échantillon dopé 3% at.  $Ce$  (déjà discuté dans le paragraphe précédent). Enfin, pour l'échantillon dopé 4% at.  $Ce$ , les mesures mettent en évidence la présence de deux populations de silicate de cérium :  $Ce_2Si_2O_7$  et  $Ce_{4.667}(SiO_4)_3O$ . Leur proportion dans le volume de sonde étudié correspondent à 43% et 57% respectivement pour  $Ce_2Si_2O_7$  et  $Ce_{4.667}(SiO_4)_3O$ . La coexistence de ces deux phases a déjà été mentionnée dans la littérature [114, 124].

### Chapitre 3. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_{1,5}$ dopées $Ce$

TABLE 3.4 – Mesures de composition des zones riches en  $Ce$ . Pour un dopage à 4%, deux stœchiométries coexistent.

$\begin{array}{c} \text{Éch.} \\ \%at. \end{array}$	0,7%at. $Ce$	2%at. $Ce$	3%at. $Ce$	4%at. $Ce$	
$Ce$	$10,4 \pm 0,4$	$16,8 \pm 0,5$	$16,3 \pm 0,3$	$17,2 \pm 0,4$	$21,8 \pm 0,6$
$Si$	$31,6 \pm 0,6$	$23,4 \pm 0,5$	$18,2 \pm 0,5$	$17,3 \pm 0,6$	$14,8 \pm 0,4$
$O$	$58,0 \pm 0,6$	$59,8 \pm 0,5$	$65,5 \pm 0,5$	$65,5 \pm 0,6$	$63,4 \pm 0,6$
Composé stable	$\times$	$\times$	$Ce_2Si_2O_7$	$Ce_2Si_2O_7$	$Ce_{4.667}(SiO_4)_3O$

Dans tous les échantillons, la composition de la matrice correspond à  $SiO_2$ , contenant à chaque fois une fraction d'atomes de  $Ce$  isolés. Ceci indique que tout le  $Ce$  n'a pas précipité. D'autre part, tout le  $Si$  en excès a précipité soit sous forme de nanoparticules de  $Si$  pures soit dans les précipités riches en  $Ce$ . Ce point sera abordé plus en détail dans la suite de ce chapitre.

Après avoir identifié les phases en présence dans les échantillons, l'évolution nanostructurale des particules sera étudiée par la suite.

#### • Proportion des nanoparticules de $Si$ liées aux nanoparticules riches en $Ce$

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent, pour les faibles concentrations (0,7 et 2%), les  $nps-Si$  sont présentes sous deux types : celles libres et d'autres liées aux nanoparticules riches en  $Ce$ . La figure 3.16 représente la proportion des particules de  $Si$  liées et libres en fonction de la concentration en  $Ce$ . Quand la concentration en  $Ce$  augmente de 0,7% à 2% at., la proportion des particules liées augmente respectivement de 10,8% à 54,5%. Pour des concentrations supérieures en  $Ce$  (3 et 4% at.  $Ce$ ), aucune particule libre n'est présente dans le volume analysé.

Cette intéressante évolution révèle l'impact de la concentration en  $Ce$  sur le mécanisme de formation des nanoparticules de  $Si$  qui semble fortement corrélé à la présence et la concentration du dopant.

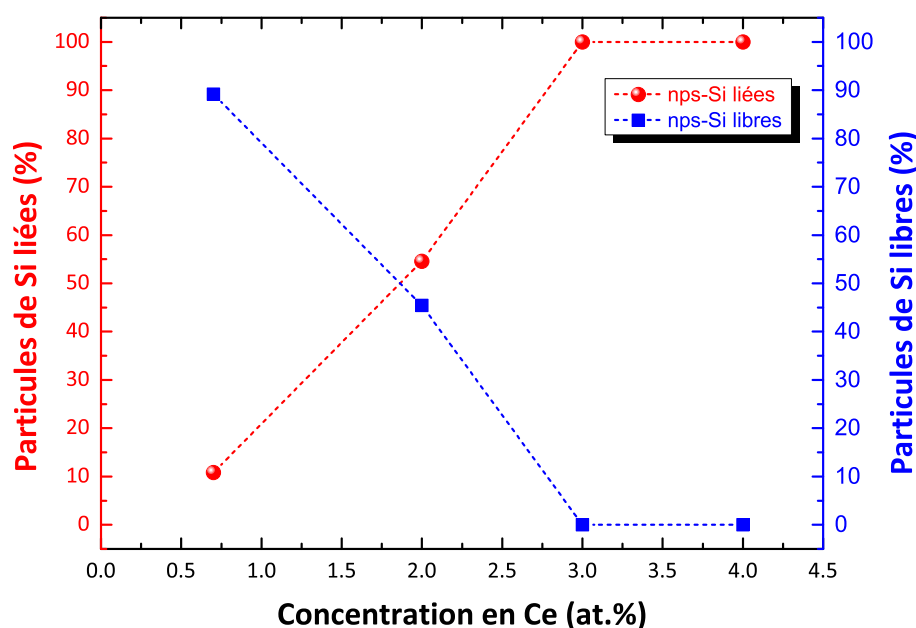


FIGURE 3.16 – Proportion des particules de Si liées aux nanoparticules riches en  $Ce$  et libres en fonction de la concentration en  $Ce$  pour les échantillons  $SiO_{1.5}$  dopés  $Ce$  et recuits à  $1100^{\circ}C$ .

#### • Évolution de la taille moyenne des nanoparticules

Le rayon de chaque particule a été mesuré dans les quatre échantillons étudiés. L'évolution de la taille moyenne des nanoparticules riches en  $Ce$  en fonction de la concentration en  $Ce$  est montrée sur la figure 3.17. Sur cette figure, nous divisons l'effet de concentration en trois zones : un régime faible jusqu'à une concentration de 2% *at.* en  $Ce$ , où des *nps-Si* libres sont présentes ; un régime fort au delà de 3% *at.*, où seulement des nanoparticules de Si liées ont été observées et un régime transitoire entre 2 et 3%.

Aucune évolution significative de la taille moyenne des nanoparticules riches en  $Ce$  n'est notée ni dans le régime faible ni dans le régime fort. La seule différence marquante est observée entre 2 et 3%. Cette transition est liée à la formation des nanoparticules de silicates de cérium stables dans les échantillons.

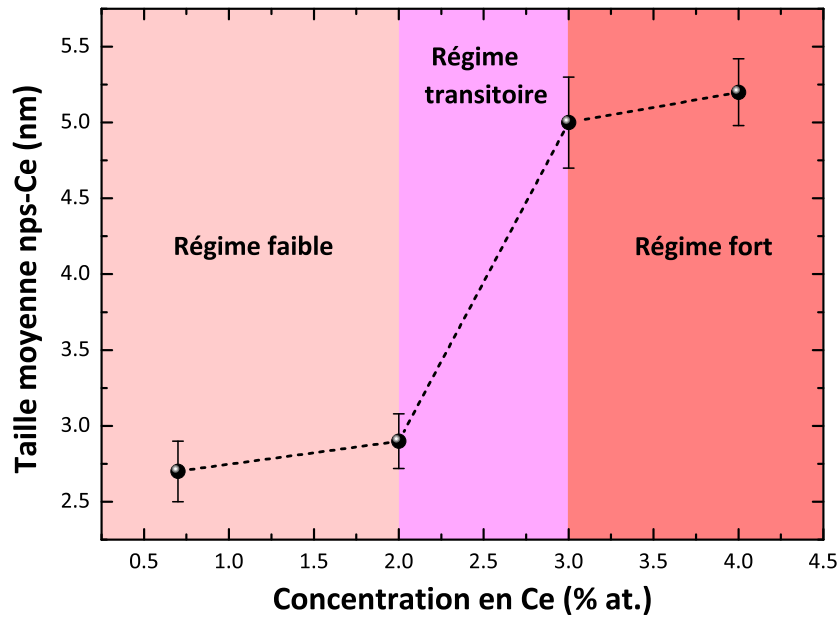


FIGURE 3.17 – Évolution de la taille moyenne des  $nps - Ce$  en fonction de la concentration en  $Ce$  pour un recuit à  $1100^{\circ}C$ .

Concernant maintenant les  $nps - Si$ , la figure 3.18 représente l'évolution de leur taille moyenne en fonction de la concentration en  $Ce$ .

La taille moyenne mesurée pour l'échantillon contenant 0,7%  $Ce$  est de  $3,2 \pm 0,2$  nm. Pour cet échantillon, nous avons montré dans la figure 3.16 que 90% des  $nps - Si$  sont libres. Ces particules libres ont une taille moyenne de  $3,1 \pm 0,2$  nm. En revanche, les 10% de particules liées ont un diamètre moyen de  $4,6 \pm 0,3$  nm, bien plus important que celui mesuré sur les particules libres.

### 3.2. Influence de la concentration en $Ce$

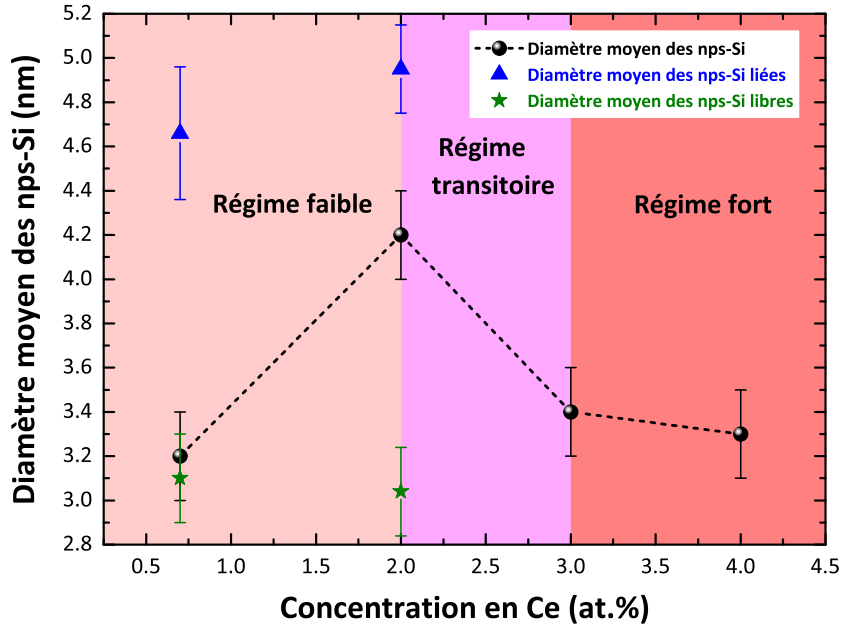


FIGURE 3.18 – Évolution de la taille moyenne des  $nps - Si$  en fonction de la concentration en  $Ce$  pour un recuit à  $1100^{\circ}C$ .

Pour une concentration de 2% *at.* en  $Ce$ , nous observons une augmentation de la taille moyenne des  $nps - Si$ . La taille moyenne des  $nps - Si$  libres est de  $3,0 \pm 0,2$  nm. Celle-ci est du même ordre de grandeur que celle mesurée pour l'échantillon dopé 0,7% où 90% des nanoparticules étaient libres. Ainsi, ces particules libres n'ont pas été impactées par la présence de  $Ce$ . Par ailleurs, les  $nps - Si$  liées ont une taille moyenne plus importante de  $4,9 \pm 0,2$  nm. De plus, la population des  $nps - Si$  liées passe de 10,8% pour l'échantillon dopé 0,7% à 54,5% pour celui dopé 2%. Cette augmentation de la proportion des  $nps - Si$  collées est donc responsable de l'accroissement en taille moyenne de l'échantillon dopé 2%. En effet, l'échantillon dopé 2% *at.* contient plus de nanoparticules de  $Si$  liées par rapport à celui dopé 0,7% et le système tend à former des nanoparticules de silicate et des  $nps - Si$  comme nous l'avons observé pour l'échantillon dopé 3%.

### Chapitre 3. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_{1,5}$ dopées $Ce$

---

Concernant les échantillons dopés 3 et 4%, toutes les nanoparticules de  $Si$  sont liées aux silicates de cérium et la taille moyenne des  $nps - Si$  diminue ( $\simeq 3,4 \text{ nm}$ ). Cela peut être expliqué par le fait qu’avec l’augmentation de la quantité en  $Ce$ , plus de silicates de cérium sont formés et moins de  $Si$  est éjecté au cours de la séparation de phase et par conséquent, moins de  $Si$  en excès est disponible à la formation des  $nps - Si$ . A noter que pour des concentrations importantes en  $Ce$ , des zones riches en  $Si$ ,  $Ce$  et  $O$  se forment dans un premier temps et qu’ensuite les nanoparticules de  $Si$  sont créées via une séparation de phase avec un silicate de cérium, et il n’y a pas donc de germinations de  $nps - Si$  libres.

#### • Évolution de la densité des nanoparticules

La figure 3.19 représente l’évolution de la densité des  $nps - Si$  et des  $nps$ -riches en  $Ce$  en fonction de la concentration en  $Ce$ . La densité des  $nps - Si$  diminue avec la concentration en  $Ce$ . Cela met en évidence l’effet du  $Ce$  sur le mécanisme de croissance des nanoparticules de  $Si$  qui n’a pas lieu de manière classique. Une légère augmentation est détectée pour l’échantillon dopé 4%. Celle-ci peut être expliquée par la phase  $Ce_{4.667}(SiO_4)_3O$  présente dans l’échantillon. La proportion en  $Si$  dans cette phase (14,5%) est plus faible que celle dans  $Ce_2Si_2O_7$  (18,2%) et par conséquent la quantité de  $Si$  éjecté est plus importante. De plus, il faut noter la présence dans le volume analysé de nanoparticules de silicates de  $Ce$  pour lesquelles nous remarquons la formation de deux particules pures en  $Si$  en surface. Cette observation sera discutée plus en détails dans le chapitre 5.

### 3.2. Influence de la concentration en $Ce$

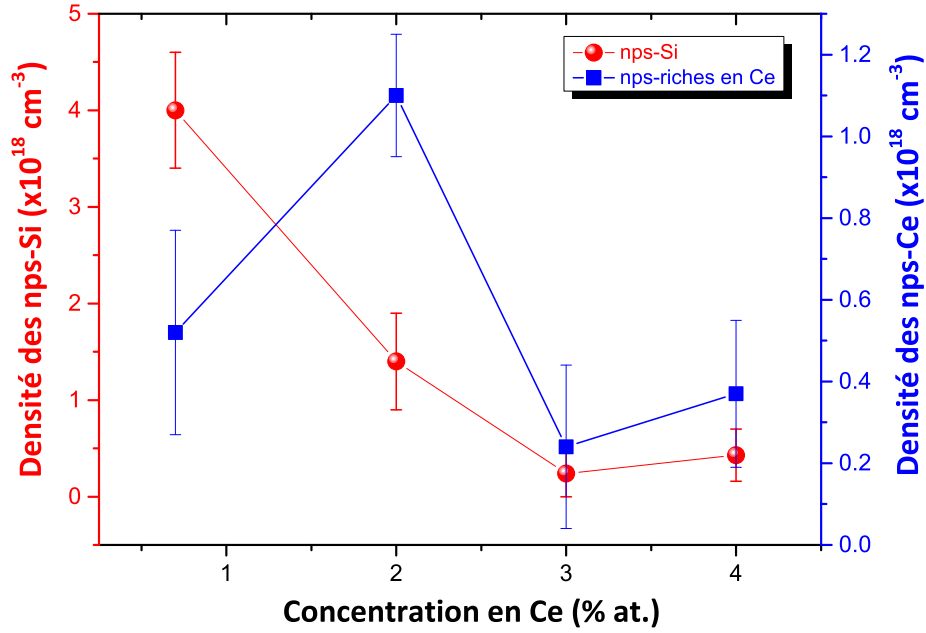


FIGURE 3.19 – Évolution de la densité des *nps-Si* et des *nps-riches en Ce* en fonction de la concentration en  $Ce$ .

Concernant maintenant l'évolution de la densité des *nps-riches en Ce*, la densité augmente sensiblement entre 0,7 et 2%. A noter que ces deux échantillons ne présentent pas une phase de silicate de cérium dominante. Nous attribuons cette augmentation à la concentration en  $Ce$  qui augmente et qui peut former plus d'inhomogénéité dans l'échantillon sans phase stable. Cependant, pour l'échantillon dopé 3%, la formation de silicates de cérium induit une chute de la densité. Enfin, aucun changement significatif en densité n'est observé pour une concentration de 4%.

#### • Évolution de la fraction atomique

La figure 3.20.a représente la fraction atomique de  $Ce$  dans les *nps-riches en Ce* et dans la matrice en fonction de la concentration en  $Ce$ . Nous remarquons qu'avec l'augmentation de concentration en  $Ce$ , la fraction atomique de  $Ce$  dans les précipités augmente et simultanément celle dans la matrice diminue. Également, la fraction atomique de  $Si$  dans les *nps-riches en Ce* représentée sur la figure 3.20.b augmente avec la

### Chapitre 3. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_{1,5}$ dopées $Ce$

concentration en  $Ce$ . Cela met en évidence l'effet du  $Ce$  sur la formation des nanoparticules de  $Si$  dans les échantillons. Enfin entre 3 et 4%, la fraction atomique de  $Si$  dans les nps-riches en  $Ce$  diminue légèrement. Cela est dû au fait que dans cet échantillon, nous avons détecté la présence de la phase  $Ce_{4.667}(SiO_4)_3O$  qui contient une proportion plus faible en  $Si$  que  $Ce_2Si_2O_7$  et donc une quantité plus importante de  $Si$  sera éjectée dans les nanoparticules pures en  $Si$ .

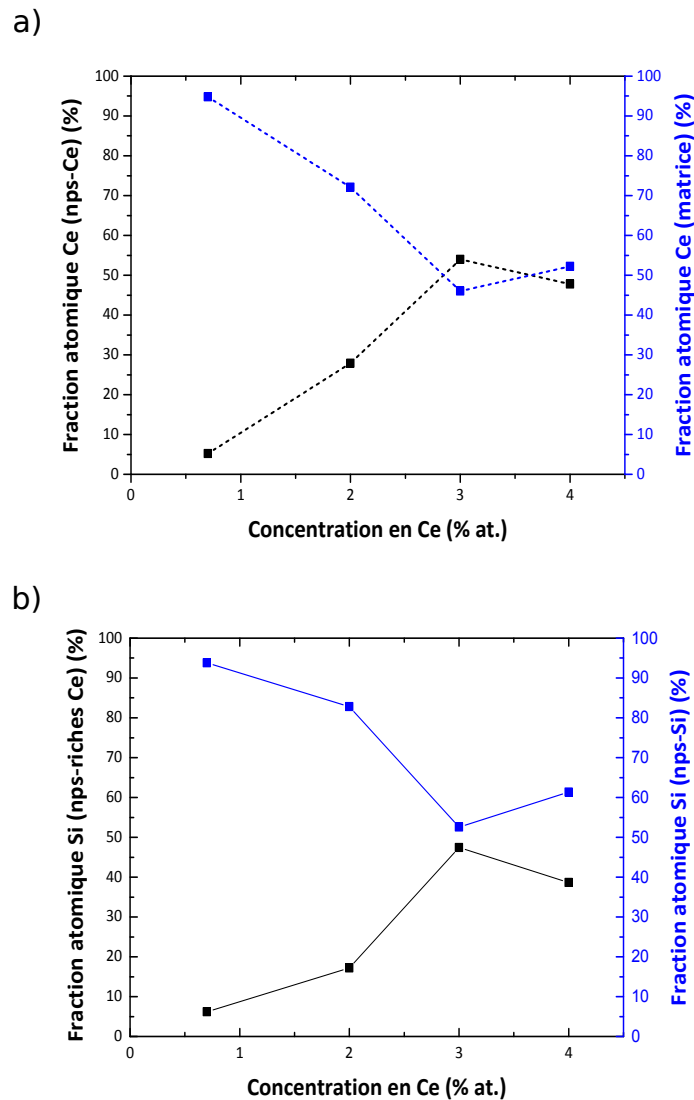


FIGURE 3.20 – (a) Évolution de la fraction atomique de  $Ce$  dans les nps-riches en  $Ce$  et dans la matrice en fonction de la concentration en  $Ce$ . (b) Évolution de la fraction atomique de  $Si$  dans les nps-riches en  $Ce$  et dans les nps –  $Si$  en fonction de la concentration en  $Ce$ .

En se basant sur les mesures de la fraction atomique du *Ce* dans la matrice obtenues (voir figure 3.20.a) et sur les compositions mesurées sur le tableau 3.3, nous pouvons estimer que la valeur de la limite de solubilité du *Ce* dans  $SiO_x$  est comprise entre 0,7%( $4,6 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ ) et 1%( $6,6 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ ) pour un recuit à  $1100^\circ C$ .

#### 3.2.3 Corrélation entre la structure à l'échelle nanométrique et les propriétés optiques

Les nanostructures observées par sonde atomique discutées précédemment nous aident à comprendre l'origine de l'évolution des propriétés optiques présentée sur la figure 3.14.

En effet, la faible intensité d'émission des ions de cérium pour les échantillons dopés 0,7% et 2% est due à l'absence de formation de silicate de cérium de composition définie. Nous notons que pour l'échantillon dopé 0,7%, présentant la plus faible luminescence des ions de *Ce*, la majorité des ions de *Ce* ( $\sim 95\%$ ) reste isolée dans la matrice. Ainsi nous pouvons comprendre leur faible contribution dans la luminescence. L'intensité de *PL* des ions de *Ce* augmente légèrement pour l'échantillon dopé 2%. Ceci peut être expliqué par la précipitation et la formation d'une faible quantité de silicate de cérium ( $\sim 20\%$  des nanoparticules). En revanche, l'intensité de photoluminescence des nanoparticules de *Si* diminue au fur et à mesure que la concentration en *Ce* augmente dans les films. Ceci est lié à la présence de plus en plus importante des nanoparticules de *Si* libres dans la couche lorsque la concentration en *Ce* est faible. L'augmentation significative de la *PL* des ions  $Ce^{3+}$ , à des concentrations importantes en *Ce* (3 et 4% *at.*), est attribuée à la formation de silicates de cérium dans les couches. Ceci explique l'écart important de la luminescence entre l'échantillon dopé 2% et celui dopé 3%. Pour ces échantillons (3% et 4% *at. Ce*), toutes les nanoparticules de *Si* sont liées aux nanoparticules de silicate de cérium. Nous observons alors une absence de luminescence de nanoparticules de *Si*. Nous l'attribuons à la proximité immédiate des nanoparticules de  $Ce_2Si_2O_7$  qui fournissent probablement des voies de recombinaisons non radiatives à l'exciton du nanoparticule de *Si*. L'écart de *PL* moins important entre les échantillons dopés 3% et 4% est dû à la légère augmentation de la densité et de la taille moyenne des nanoparticules de silicate et même

à un effet de la phase silicate pour l'échantillon dopé 4%, où deux phases ont été détectées ( $Ce_2Si_2O_7$  et  $Ce_{4,667}(SiO_4)_3O$ ). Cependant, il faudrait approfondir l'étude optique des deux phases de silicates pour savoir laquelle présente la meilleure luminescence.

### 3.3 Mécanismes de précipitation

Nous avons présenté précédemment les résultats obtenus lors du traitement thermique et de la modification de la concentration en *Ce* sur la structure à l'échelle nanométrique des couches minces *SiO<sub>1,5</sub>*. Ceci a permis de mettre en évidence l'impact de la température du recuit et de la concentration en *Ce* sur la séparation de phase entre le *Si* et *SiO<sub>2</sub>* ainsi que sur la diffusion des atomes de *Ce*. Pour comprendre la nanostructure complexe observée précédemment, nous discuterons par la suite les mécanismes de diffusion.

Le schéma présenté sur la figure 3.21 résume l'évolution morphologique et chimique observée par les expériences de sonde atomique tomographique obtenues sur les couches minces *SiO<sub>1,5</sub>* dopées *Ce* en fonction de la température de recuit et de la concentration en *Ce*. Sur ce schéma, nous divisons chaque paramètre en quatre régimes différents.

Prenons premièrement le cas de la silice enrichie en silicium sans dopage au *Ce* (I). Pour l'échantillon non recuit (A), les atomes de silicium sont répartis d'une façon homogène, ou pas, selon l'excès de *Si* incorporé [26]. Le recuit thermique permet d'activer la séparation de phase au sein du système. Pendant les premiers stades de recuit (B), la germination puis la croissance des nanoparticules pures en *Si* a lieu et la matrice contient toujours du *Si* en excès [48]. Au cours de la précipitation, l'excès de *Si* est consommé petit à petit jusqu'à que la sursaturation soit entièrement consommée (C). Dans ce cas la matrice est composée de *SiO<sub>2</sub>*. De plus, la vitesse de croissance et la diffusion dépend fortement de l'élaboration et de l'excès de *Si* [26]. Au dernier stade (D), la coalescence prend alors place au sein des couches, la taille des particules augmente et la densité diminue.

Dans le cas maintenant d'un faible dopage au *Ce* ( $X_{Ce} < \text{limite de solubilité}$ ) (II), aucun effet significatif du *Ce* n'est présent sur la précipitation des nanoparticules de

### 3.3. Mécanismes de précipitation

*Si*. Ceci est confirmé par le cas du dopage de 0,7% où 90% des nanoparticules de *Si* sont libres avec un diamètre et densité en accord avec la littérature. Quelque soit la température de recuit, la formation des nanoparticules de *Si* est quasiment identique à celle de I et la majorité des ions de cérium reste diluée dans la matrice. Aucune ségrégation du *Ce* n'est observée.

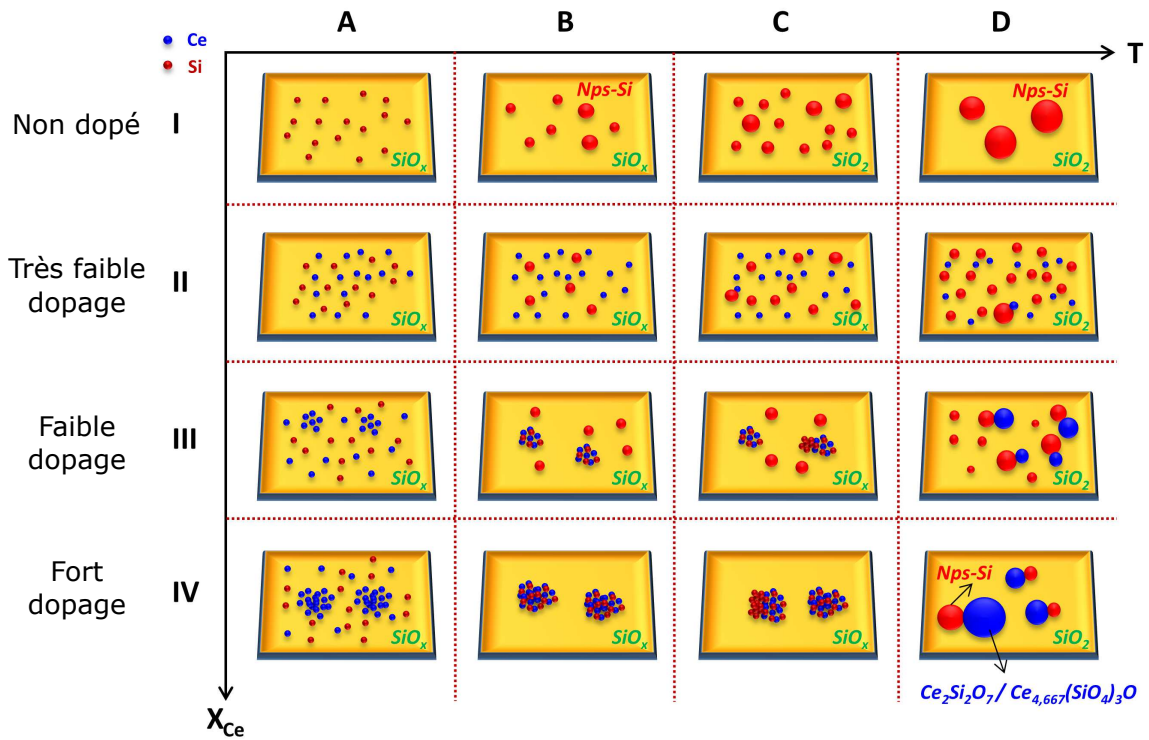


FIGURE 3.21 – Schéma résumant les mécanismes de précipitation des atomes de *Si* et de *Ce* dans les couches minces  $\text{SiO}_{1,5}$  dopées *Ce*.

Pour une concentration de *Ce* faible, entre la limite de solubilité et  $\sim 2 - 3\%$  (régime faible) (III), une formation de petits germes ou de certaine inhomogénéité du *Ce* a lieu au sein d'une distribution homogène des atomes de *Si* (A). L'origine de cette inhomogénéité peut être liée au dépôt et à la concentration élevée du *Ce*. Dans un premier temps, des

### Chapitre 3. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_{1,5}$ dopées $Ce$

TABLE 3.5 – *Enthalpies de liaisons de différents éléments [161].*

Liaison	Si-Si	Ce-Ce	Ce-O	Si-O
Enthalpie (kJ/mol)	325	245	795	799

atomes de  $Si$  diffusent vers les zones riches en  $Ce$  pour former des amas  $Si - Ce - O$  non stables et une autre quantité croît d'une manière classique formant ainsi des nanoparticules de  $Si$  (B). Dans ce cas, deux mécanismes ont lieu en même temps : la séparation de phase dans  $SiO_x$  en  $Si$  et  $SiO_2$  et la ségrégation du  $Ce$  en excès par rapport à la solubilité limite dans  $SiO_x$ . Dans ce régime faible, la quantité du  $Ce$  n'est pas suffisante et la diffusion du  $Ce$  est trop lente pour que les atomes de  $Ce$  se regroupent tous pour former une phase stable. Il y a donc une création locale d'inhomogénéité en  $Ce$  déjà présente pendant le dépôt et peu d'évolution aux premiers stades de recuit. D'autre part, la séparation de phase de  $SiO_x$  tend à éjecter le  $Si$  de  $SiO_2$ . Le silicium éjecté va ainsi former des nanoparticules de  $Si$  ou des zones riches  $Si - Ce - O$ . Le  $Si$  en excès proche des amas riches en  $Ce$  préfère aller dans ces zones que de former des nanoparticules de  $Si$  libres et pures. Pour minimiser l'énergie, il semble qu'il soit préférable de former des liaisons  $Si - Ce$  ou  $Si - O$  que  $Si - Si$  et  $Ce - Ce$ . En effet, l'oxygène présente une électronégativité plus forte (3,4) que celle du  $Si$  (1,9) et du  $Ce$  (1,1). Ainsi, il a tendance à capturer leurs électrons. La présence d'inhomogénéité  $Si - Ce - O$  va donc favoriser des liaisons  $Si - O$  et  $Si - Ce$  et le silicium en excès va se retrouver dans ces zones. Les énergies de liaison  $Si - Si$ ,  $Ce - Ce$ ,  $Ce - O$  et  $Si - O$  sont représentées dans le tableau 3.5. La seule valeur manquante est celle du  $Si - Ce$  qui n'est pas connue dans la littérature. Nous remarquons que les énergie de liaison  $Ce - O$  et  $Si - O$  sont à peu près équivalentes et sont plus solides que  $Si - Si$  et  $Ce - Si$ . Dans les stades avancés (C et D), avec des contributions thermiques supplémentaires, le système évolue lentement vers des zones riches en  $Ce$  avec une composition d'un silicate et une partie du  $Si$  dans les zones riches sera éjectée des zones riches formées. Les nanoparticules de  $Si$  croissent sur la surface des zones riches en  $Ce$ .

Dans le dernier régime (IV),  $X_{Ce} > 3\%$  (régime fort), nous avons un état de départ

### 3.3. Mécanismes de précipitation

---

inhomogène en  $Ce$  et homogène en  $Si$  (A). Cependant, nous pouvons supposer que plus la concentration en  $Ce$  augmente, plus la densité d'inhomogénéité augmente. Ceci va donc favoriser la diffusion du  $Si$  vers les zones riches en  $Ce$ . Tout le silicium en excès va donc diffuser vers la phase riche en  $Ce$  (B). Le système tend alors à former une phase de silicate pour minimiser son énergie. En effet, si nous estimons un coefficient de diffusion du  $Si$  pour l'échantillon dopé 0,7% recuit 5 *min RTA* à 1100°C suivant l'équation discuté dans le chapitre 1 :

$$D_{Si} = \frac{(R^2 - R_0^2) (C_\beta - C_\alpha)}{2(t - t_0) (C_m - C_\alpha)} = \frac{(1,55 \times 10^{-7})^2 (100 - 33,3)}{(2 \times 300) (40 - 30,3)} = 4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (3.3)$$

Nous pouvons calculer une longueur de diffusion moyenne des atomes de  $Si$  :

$$\rho = \sqrt{6Dt} \simeq 8 \text{ nm} \quad (3.4)$$

Nous pouvons donc conclure que si la distance entre deux zones riches de  $Ce$  est inférieure à 16 *nm*, tout le  $Si$  en excès peut diffuser dedans. La valeur  $X_{Ce}$  qui arrête la formation de nanoparticules libres en  $Si$  est telle que la distance entre zones riches de  $Ce$  est inférieure à 16 *nm*. Plus  $X_{Ce}$  augmente, plus on forme d'inhomogénéité et plus on a de diffusion de  $Si$  dans  $Ce$ . Nous voyons bien par les images en sonde, de l'état final de l'échantillon dopé 0,7%, que cette distance est supérieure à 16 *nm*. D'autre part, la limite de solubilité du  $Ce$  est estimée à  $4,6 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ . Pour l'échantillon contenant 3% de  $Ce$ , l'excès de  $Ce$  est estimé à  $1,6 \times 10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$  alors que celui de  $Si$  est  $6,6 \times 10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$ . Ceci donne un rapport d'excès  $Si$  sur excès  $Ce$  d'environ  $\simeq 4$ . Or, dans les zones riches  $Si - Ce - O$  à 900°C (voir diagramme ternaire figure 3.10) la composition de  $Si$  varie entre 25 à 40% et celle du  $Ce$  est de 8%, ce qui donne à rapport variant entre 3 et 5 proche du rapport théorique. Nous pouvons donc conclure que tout l'excès de  $Si$  est bien dans  $Si - Ce - O$ . Avec des contributions thermiques supplémentaires, l'énergie du système est modifiée en augmentant le degré de désordre ou son entropie. Une fois la matrice constituée de  $SiO_2 + Ce$  dilué, un début de séparation de phase à l'échelle nanométrique est ainsi observée entre le  $Si$  et  $Si - Ce - O$  (C). Le  $Si$  semble éjecté de ces

### Chapitre 3. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_{1,5}$ dopées $Ce$

---

zones. A plus haute température, l'apport d'énergie est suffisant pour compléter cette séparation de phase. Les zones riches alors se dissocient complètement en nanoparticules pures en  $Si$  et  $Ce_2Si_2O_7$  ou/et  $Ce_{4,667}(SiO_4)_3O$  (D). La coalescence des phases riches en  $Ce$  ne semble intervenir que quand le silicate est formé.

Le manque de données thermodynamiques sur  $Ce_2Si_2O_7$ ,  $Ce_{4,667}(SiO_4)_3O$  ; les autres silicates de  $Ce$  ; et plus généralement sur les silicates de terres rares est limitant pour expliquer la réaction observée et donc à savoir réellement si le silicate est le plus favorable énergétiquement.

La configuration observée est remarquable. Les nanoparticules de  $Si$  croissent sur la surface des  $Ce_2Si_2O_7$ . Nous discuterons en détail ce point dans le chapitre 5. Cette nanostructure est connue dans la littérature sous le nom de particule bonhomme de neige (snowman-like nanoparticles) et a été principalement observée lors de synthèse des nanoparticules par voie colloïdale [162–164]. À notre connaissance, la mise en évidence d'une telle nanostructure de particule dans des couches minces n'a jamais été reportée.

## 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés optiques et la structure à l'échelle nanométrique des couches minces  $SiO_{1,5}$  dopées  $Ce$ . Dans une première partie, nous avons présenté l'étude sur l'influence de la température de recuit sur les propriétés optiques ainsi que la structure à l'échelle nanométrique des couches. Nous avons mis en évidence un mécanisme complexe de précipitation des ions de  $Ce$  et du  $Si$  en excès conduisant à la formation d'une phase  $Ce_2Si_2O_7$  et des nanoparticules pures en  $Si$ . La phase  $Ce_2Si_2O_7$  est à l'origine des propriétés optiques remarquables de cet échantillon. Une deuxième partie de ce chapitre s'est portée sur l'influence de la concentration en ions de  $Ce$ , paramètre influant fortement sur les propriétés optiques. Les analyses nanostructurales en sonde atomique nous ont permis d'observer une forte influence de la concentration de dopant sur la nanostructure obtenue. En effet, pour les fortes concentrations de  $Ce$  (3 ou 4%), la formation de silicate est observée et responsable de la forte

### 3.4. Conclusion

---

luminescence. A ces particules, sont toujours greffées des nanoparticules de  $Si$  qui dans ce cas sont optiquement inactives. Pour des faibles concentrations (0, 7 et 2%), le dopant forme une phase non définie de faible activité optique. Parallèlement, une forte densité de nanoparticules de  $Si$  est présente et les nanoparticules sont optiquement actives. Ces résultats nous ont permis d'expliquer l'évolution atypique des propriétés optiques en fonction de la concentration ou de température de recuit.



# Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$

---

L'oxyde de silicium enrichi en silicium et dopé aux ions  $Er$  a suscité un grand intérêt au cours des deux dernières décennies [78, 83, 158]. En effet, dans ce système, la présence de nanoparticules de  $Si$  peut améliorer le rendement de luminescence des ions  $Er^{3+}$ . Ceci est généralement attribué à un transfert d'énergie des nanoparticules de  $Si$  excitées optiquement vers les ions  $Er^{3+}$  voisins [78, 83, 158]. Dans cette situation, il a été reporté que la section efficace d'absorption des ions  $Er$  excités par les nanoparticules de  $Si$  était de 3 à 4 ordres de grandeur supérieure à celle des ions  $Er$  excités directement [79]. Dans ce système, la variation de taille ou de densité des nanoparticules de  $Si$ , la concentration en  $Er$ , ou encore la distance entre les nanoparticules de  $Si$  et les ions  $Er$  sont des paramètres importants qui affectent l'efficacité du transfert d'énergie des nanoparticules de  $Si$  vers les ions  $Er$  et leurs émissions optiques [165].

Après deux décennies de recherche sur l'émission des ions  $Er^{3+}$  à  $1,54 \mu m$  dans la silice enrichie en silicium, la nature et la variation relative des phases responsables des changements de luminescence sont encore mal comprises, notamment pour les fortes concentrations de dopage ( $> 1 - 2\%$ ). De plus, de nombreuses interrogations subsistent encore sur la localisation spatiale des ions  $Er$  optiquement actifs vis-à-vis des nanoparticules de  $Si$ . En effet, la répartition des dopants dans la couche mince est un point qui peut contrôler les propriétés optiques. À savoir, soit ces ions sont uniformément distribués, soit ils forment des agglomérats [104]. La cartographie de la distribution des atomes

## Chapitre 4. Caractérisation structurale et optique des couches minces $\text{SiO}_x$ dopées $\text{Er}$

---

de  $\text{Si}$  et d' $\text{Er}$ , ainsi que leur évolution par rapport aux conditions de fabrication et de traitement thermique sont des questions clés pour maîtriser les propriétés d'émission exigées de tels systèmes.

Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur l'étude de la structure à l'échelle nanométrique et des mécanismes de diffusion du  $\text{Si}$  et de l' $\text{Er}$  dans la silice enrichie en  $\text{Si}$  dopée  $\text{Er}$ . Les couches minces  $\text{SiO}_x$  dopées  $\text{Er}$  ont été fabriquées par pulvérisation cathodique magnétron au laboratoire CIMAP de Caen dans les conditions discutées au chapitre 2. Les évolutions de la composition chimique des phases présentes dans les échantillons lors d'un traitement thermique, la formation des nanoparticules de  $\text{Si}$  et la distribution des ions  $\text{Er}$  ont été étudiées dans le but de comprendre l'évolution de la structure à l'échelle atomique et de la corrélérer aux propriétés d'émission dans ce système.

Dans une première partie, nous aborderons l'étude nanostructurale obtenue par sonde atomique tomographique. Puis, dans un second temps, nous essayerons de comprendre les raisons derrière la formation des nanostructures observées. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous corrélérerons les propriétés optiques et la structure à l'échelle nanométrique.

### 4.1 Analyses des couches minces $\text{SiO}_x$ dopées $\text{Er}$ par sonde atomique tomographique

Dans cette partie, nous présentons les résultats des analyses des couches minces  $\text{SiO}_x$  dopées  $\text{Er}$  par sonde atomique tomographique (SAT). Nous avons étudié en particulier l'influence de la température de recuit, de l'excès de  $\text{Si}$  et de la concentration en  $\text{Er}$  sur l'évolution de la structure à l'échelle nanométrique.

Le tableau 4.1 recense les différents échantillons étudiés au sein de ce travail et leurs caractéristiques. Ces échantillons ont tous été déposés, à une température de substrat de  $500^\circ\text{C}$ , et dans les mêmes conditions (cf. chapitre 3). Seuls, l'excès de  $\text{Si}$  et la concentration en  $\text{Er}$  ont été modifiés pour en extraire leurs influences respectives. La concentration en  $\text{Er}$  et l'excès de  $\text{Si}$ , reportés dans le tableau 4.1, ont été mesurés, préalablement aux

#### 4.1. Analyses des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ par sonde atomique tomographique

TABLE 4.1 – Recensement des échantillons  $SiO_x$  dopés  $Er$  étudiés dans ce travail.

Référence	Excès de Si (% at.)	% at. Er	Densité atomique en Er ( $\times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ )	Traitement thermique (sous $N_2$ )
$Si_5Er_2$	5	2	13,2	Non recuit
				1h@1100°C
$Si_{8,5}Er_1$	8,5	1	6,6	Non recuit
				1h@600°C
				10h@600°C
				1h@900°C
				1h@1100°C
$Si_{17}Er_2$	17	2	13,2	Non recuit
				1h@900°C
				1h@1100°C

analyses de SAT, respectivement, par analyses en spectrométrie de masse à ionisation secondaire (*secondary ion mass spectrometry (SIMS)*) et en spectrométrie photoélectronique X (*X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*) [136].

Par soucis de simplicité, nous appelons, dans la suite de ce chapitre, les échantillons sous les noms  $Si_5Er_2$ ,  $Si_{8,5}Er_1$  et  $Si_{17}Er_2$ , correspondant à l'excès de  $Si$  et la concentration en  $Er$  qu'ils contiennent.

##### 4.1.1 Structure à l'échelle nanométrique des échantillons non recuits

###### • Composition globale des volumes analysés

Les échantillons  $SiO_x$  dopés  $Er$  ont été analysés par sonde atomique tomographique. Un spectre de masse typique d'une analyse en SAT d'un tel matériau est représenté sur la figure 4.1. Le silicium est identifié en tant que :  $Si^{3+}$ ,  $Si^{2+}$ ,  $Si^{1+}$  et sous formes d'ions moléculaires  $SiO^{2+}$ ,  $SiO^{1+}$ ,  $SiO_2^{2+}$  et  $SiO_2^{1+}$ . L'oxygène est détecté comme élément unique  $O^{2+}$  et ions moléculaires  $O_2^{2+}$  et  $O_2^{1+}$ . Enfin, l'erbium a été détecté sous forme  $Er^{3+}$ ,  $Er^{2+}$  et  $ErO^{2+}$ .

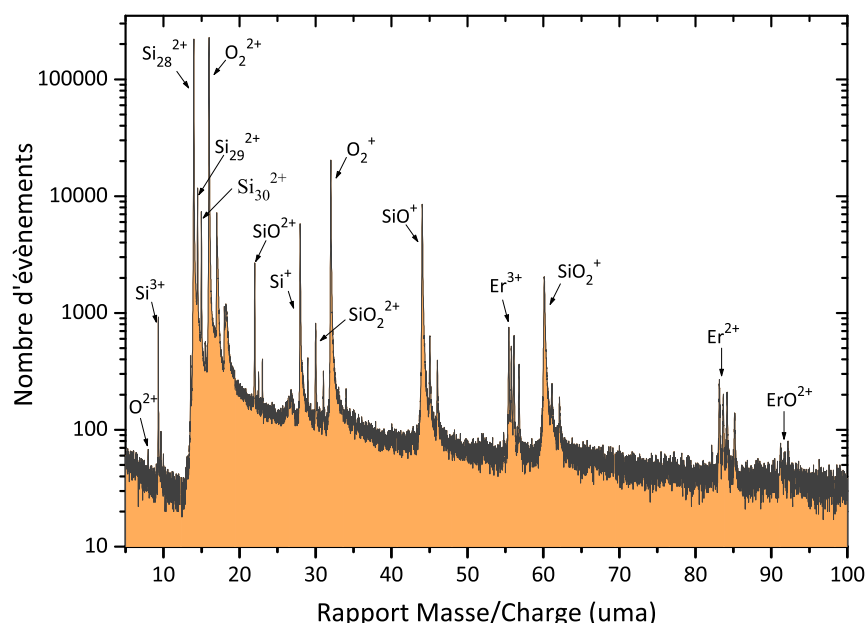


FIGURE 4.1 – Spectre de masse d’une analyse par sonde atomique tomographique d’une couche mince  $SiO_x$  dopée  $Er$ .

La composition globale de chacun des échantillons analysés est présentée dans le tableau 4.2. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les compositions nominales attendues (cf. tableau 4.1), mesurées par SIMS et XPS [136].

TABLE 4.2 – Mesures de composition globale des échantillons analysés obtenues en sonde atomique tomographique.

Echantillon	Element (% at.)			Excès Si (%)
	Si	O	Er	
$Si_5Er_2$	$35,1 \pm 0,4$	$63,2 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,4$	$\sim 3,6$
$Si_{8,5}Er_1$	$38,6 \pm 0,5$	$60,1 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,6$	$\sim 8,7$
$Si_{17}Er_2$	$43,2 \pm 0,4$	$54,9 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,5$	$\sim 16,1$

### • Reconstructions 3D

Les distributions élémentaires du  $Si$  et de l’ $Er$ , extraites des volumes analysés en sonde atomique tomographique sur les échantillons  $Si_5Er_2$  (a),  $Si_{8,5}Er_1$  (b) et  $Si_{17}Er_2$  (c), sont représentées sur la figure 4.2. Pour l’échantillon  $Si_5Er_2$  (voir figure 4.2.a), les

#### 4.1. Analyses des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ par sonde atomique tomographique

---

atomes de  $Si$  et  $Er$  semblent être distribués d'une façon aléatoire. Cependant, ceci n'est clairement pas le cas pour l'échantillon  $Si_{17}Er_2$  (voir figure 4.2.c), contenant approximativement la même concentration en  $Er$  (2%) mais surtout un excès plus important en  $Si$ . Les cartographies montrent nettement des endroits plus riches en  $Si$  et  $Er$  que d'autres. À noter que ces zones contiennent aussi de l'oxygène. Pour l'échantillon  $Si_{8,5}Er_1$  (figure 4.2.b), des zones riches en  $Er$  et en  $Si$  sont également présentes mais elles semblent moins diffuses que pour l'échantillon  $Si_{17}Er_2$ . D'autre part, nous constatons que la morphologie des zones riches en  $Si - Er$  n'est pas encore bien définie et ne présente aucune interface distincte avec la matrice. Notamment dans le cas de l'échantillon  $Si_{17}Er_2$ , où une analyse minutieuse de la cartographie révèle que les zones riches ne sont pas bien isolées, mais semblent interconnectées.

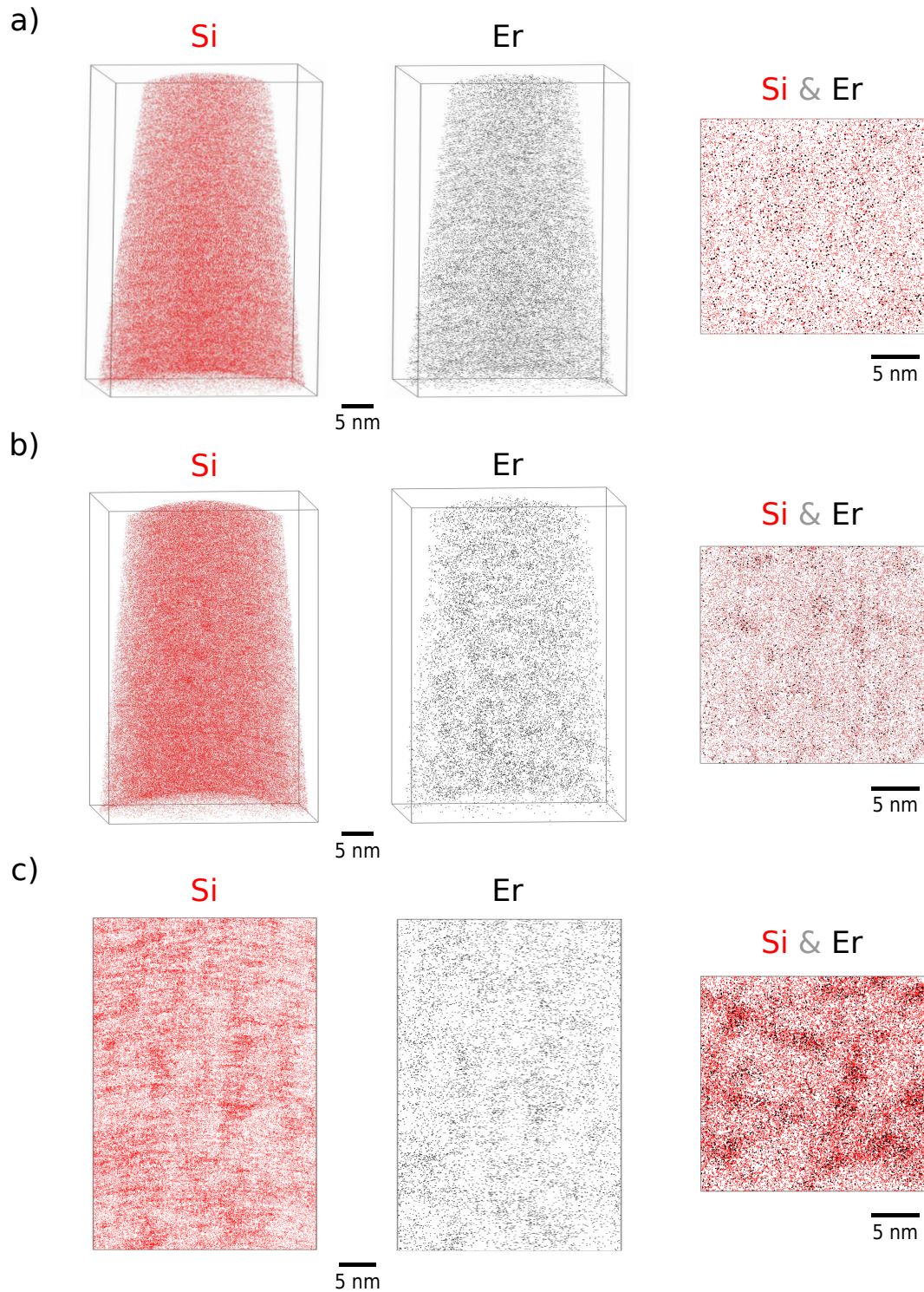


FIGURE 4.2 – Cartographies des atomes de Si et d’Er en trois dimensions, des échantillons a)  $Si_5Er_2$ , b)  $Si_{8.5}Er_1$  et c)  $Si_{17}Er_2$ , obtenues après analyse en sonde atomique tomographique.

#### 4.1. Analyses des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ par sonde atomique tomographique

---

Pour une étude plus rigoureuse, la distribution spatiale des atomes de  $Si$  et d' $Er$  a été examinée par le test statistique d'homogénéité proposé par Thuvander *et al.* [149]. Les résultats de ce test, présentés sur la figure 4.3, sont en bon accord avec nos observations visuelles précédentes. Le test révèle que seuls les atomes de  $Si$  et d' $Er$  dans l'échantillon  $Si_5Er_2$  peuvent être considérés comme étant distribués d'une façon aléatoire. En revanche, les atomes dans l'échantillon  $Si_{17}Er_2$ , contenant l'excès le plus important en  $Si$ , sont les plus éloignés d'une distribution homogène (figure 4.3.c).

Ces résultats révèlent que quand l'excès de  $Si$  augmente ( $> 5\%$ ), les fluctuations en concentration des atomes de  $Si$  deviennent plus importantes. Cet effet a déjà été mis en évidence dans une autre étude sur la silice enrichie en silicium ( $SiO_x$ ), pour un excès de silicium de  $\sim 25 - 30\%$  [26]. Cependant, nous avons précédemment observé, dans le cas de l'échantillon  $SiO_{1.5}$  dopé  $Ce$  non recuit (cf. chapitre 3), contenant un excès important de  $Si$  (10%) (cf. chapitre 3), que les atomes de  $Si$  sont distribués d'une façon homogène. Ces fluctuations observées, dans le cas du système  $SiO_x$  dopé  $Er$ , peuvent être expliquées par la température du substrat élevée, utilisée pendant le dépôt (à température ambiante dans le cas du  $Ce$  et à  $500^\circ C$  dans le cas de l' $Er$ ). D'autre part, l'homogénéité des atomes d' $Er$  semble être corrélée à celle des atomes de  $Si$ . En effet, pour les deux échantillons,  $Si_5Er_2$  et  $Si_{17}Er_2$ , contenant la même concentration en  $Er$  mais un excès de  $Si$  différent, nous remarquons que les atomes d' $Er$ , homogènes dans  $Si_5Er_2$ , deviennent inhomogènes spatialement dans  $Si_{17}Er_2$  et fortement corrélés avec le silicium en excès.

Ces observations montrent clairement un effet corrélé important de l'excès du  $Si$  sur la répartition des atomes de  $Si$  et de l' $Er$  au cours du dépôt des couches. Ceci peut être lié à deux hypothèses : soit à l'initialisation de la séparation de phase entre le  $Si$  et  $SiO_2$  favorisée par l'excès important de  $Si$ . Cette hypothèse n'est pas pertinente car la température de dépôt ( $500^\circ C$ ) n'est pas suffisante pour expliquer cette démixtion. Soit à un dépôt initialement inhomogène, induit par le fort excès en  $Si$  et par la mobilité de surface de celui-ci à  $500^\circ C$ . Le système  $SiO_x$  dopé  $Er$  très sursaturé a tendance à promouvoir les fluctuations de composition pour minimiser son énergie. Ainsi se développent deux types de phases au sein des couches : des régions plus pauvres en silicium et en

## Chapitre 4. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$

---

erbium et des régions plus concentrées. La confirmation de cette hypothèse nécessiterait une étude plus approfondie de l'influence de la température de dépôt et de l'excès de  $Si$  sur l'homogénéité des éléments dans la couche.

#### 4.1. Analyses des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ par sonde atomique tomographique

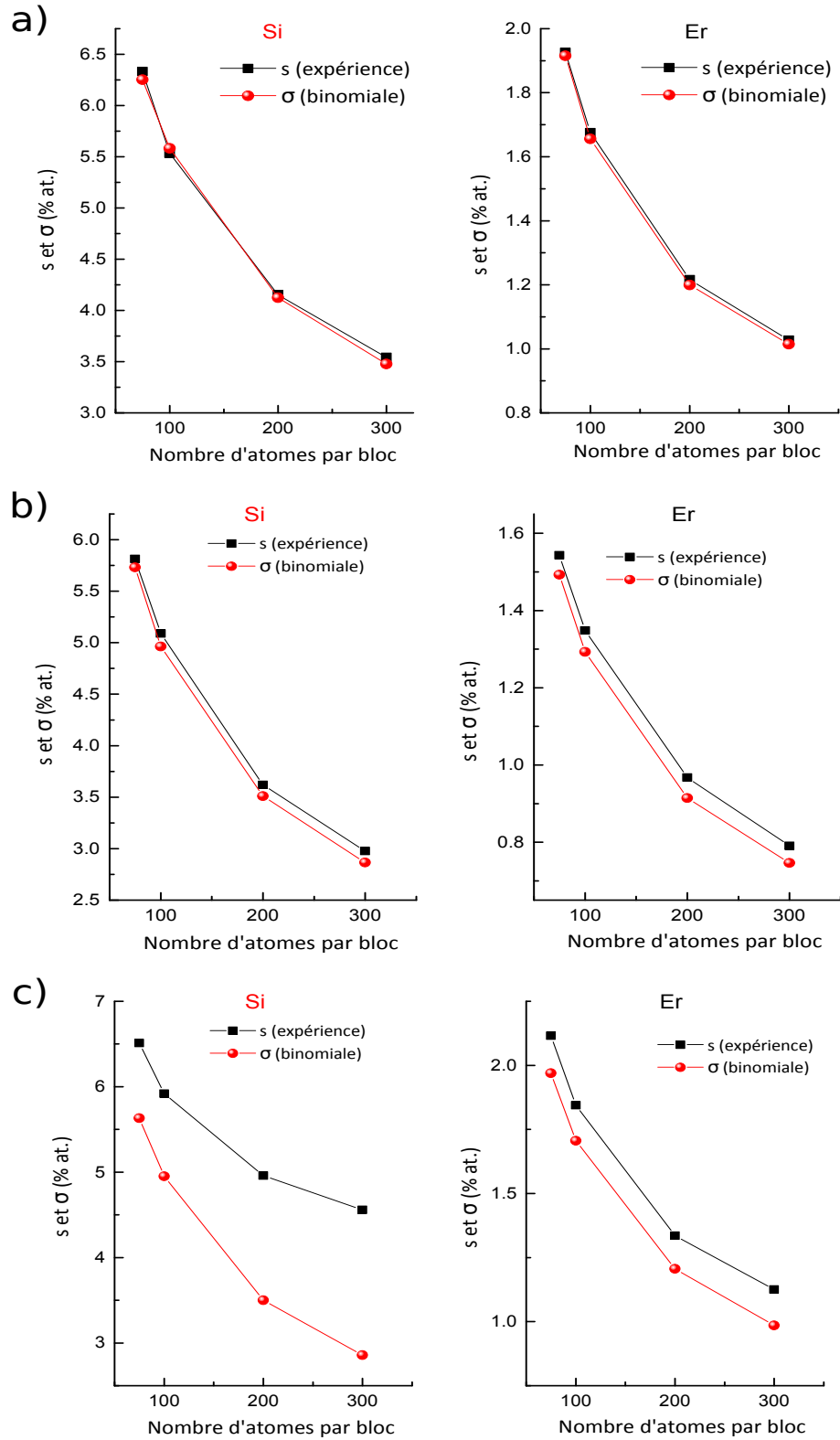


FIGURE 4.3 – Test statistique d'homogénéité appliqué sur les atomes de Si et d'Er des échantillons a)  $Si_5Er_2$ , b)  $Si_{8,5}Er_1$  et c)  $Si_{17}Er_2$  non recuits.

### 4.1.2 Structure à l'échelle nanométrique des échantillons recuits à $1100^\circ C$

La perte de luminescence des ions  $Er$  dans les systèmes  $SiO_x$  dopés  $Er$  recuits à haute température ( $\sim 1100^\circ C$ ) a été très fréquemment observée dans la littérature [83, 98, 166]. Cette perte est globalement attribuée à la précipitation des ions  $Er$  ou la formation de phases telles que des oxydes d'erbium [101, 105–107]. En conséquence, une compréhension de la luminescence nécessite une maîtrise de l'évolution structurale. Cependant, le mécanisme de précipitation ainsi que la structure à l'échelle nanométrique dans ce matériau sont mal connus. C'est pour cette raison, que dans ce travail, nous avons essayé d'examiner la structure à l'échelle nanométrique et d'identifier les différentes phases qui peuvent se former dans un tel système. À ce titre, nos échantillons ont été soumis à un traitement thermique d'une heure à  $1100^\circ C$  (cf. chapitre 2), température pour laquelle nous serons certains d'avoir formé des nanoparticules de  $Si$  et pouvoir ainsi avoir un transfert vers les ions  $Er$  si on s'intéresse aux propriétés optiques.

#### • Reconstructions 3D

Les reconstructions en trois dimensions des volumes analysés, après un recuit à  $1100^\circ C$  des échantillons a)  $Si_5Er_2$ , b)  $Si_{8,5}Er_1$  et c)  $Si_{17}Er_2$ , sont présentées sur la figure 4.4. Sur ces volumes, nous ne présentons que les nanoparticules de  $Si$  après leur identification et la cartographie des atomes d' $Er$ . Pour tous les échantillons, des nanoparticules pures en  $Si$  (en rouge) et des amas riches en  $Er$  sont clairement visibles. Le recuit à  $1100^\circ C$  induit donc la diffusion et la précipitation des atomes de  $Si$  en excès et des ions  $Er$ . Visuellement, la densité et la taille des nanoparticules est différente d'un échantillon à l'autre. Ceci est évidemment lié à la différence dans l'excès de  $Si$  et dans la concentration en  $Er$  entre les échantillons. La nanostructure observée est très similaire à celle observée précédemment dans l'étude des films minces  $SiO_{1,5}$  dopés  $Ce$  (cf. chapitre 3). De plus, les reconstructions 3D révèlent la présence de nanoparticules de  $Si$  à proximité immédiate d'amas riches en  $Er$ .

#### 4.1. Analyses des couches minces $\text{SiO}_x$ dopées $\text{Er}$ par sonde atomique tomographique

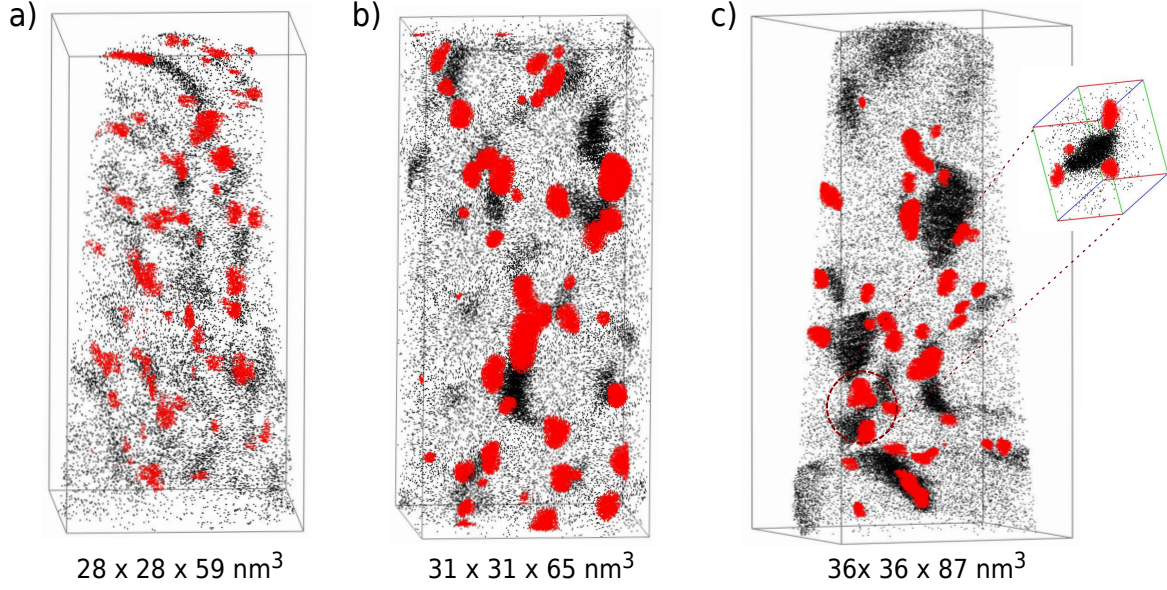


FIGURE 4.4 – Reconstructions 3D après recuit 1h à 1100°C des couches minces  $\text{SiO}_x$  dopées  $\text{Er}$  obtenues après analyse en sonde atomique tomographique. a) Échantillon  $\text{Si}_5\text{Er}_2$  b) Échantillon  $\text{Si}_{8,5}\text{Er}_1$  et c) Échantillon  $\text{Si}_{17}\text{Er}_2$ . En rouge les nanoparticules de  $\text{Si}$  et en noir les atomes d' $\text{Er}$ .

##### • Mesures de composition des zones riches en $\text{Er}$

Les compositions des zones riches en  $\text{Er}$ , mesurées pour chacun des échantillons, sont présentées dans le tableau 4.3. Comme nous le remarquons, ces particules riches ne correspondent pas à une phase définie et stable dans les échantillons  $\text{Si}_{8,5}\text{Er}_1$  et  $\text{Si}_5\text{Er}_2$ . Le seul composé stable est obtenu pour l'échantillon  $\text{Si}_{17}\text{Er}_2$ , contenant l'excès de  $\text{Si}$  le plus important. Un disilicate d'erbium de stœchiométrie  $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  est clairement identifié.

Ces résultats suggèrent que la composition des zones riches en  $\text{Er}$  tend vers le composé stable  $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  avec le recuit. Cette observation est similaire à celle constatée dans le cas des couches minces  $\text{SiO}_{1,5}$  dopées  $\text{Ce}$  (cf. chapitre 3). Cependant, dans le cas de l'échantillon  $\text{Si}_5\text{Er}_2$ , contenant la même concentration en  $\text{Er}$  (2%) mais un excès plus faible en  $\text{Si}$  (5%) que  $\text{Si}_{17}\text{Er}_2$ , aucune phase stable n'est définie. Nous pouvons alors conclure que la formation du disilicate d'erbium n'est pas uniquement liée à la concentration en  $\text{Er}$  mais aussi à l'excès de  $\text{Si}$  en présence. Il faut donc une quantité minimale d' $\text{Er}$  et de  $\text{Si}$  pour former un silicate. De plus, nous avons montré précédemment que

## Chapitre 4. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$

l'état initial (non recuit) des échantillons (voir figure 4.2) n'est pas identique et peut également expliquer partiellement la chimie des phases formées après ce recuit d'1h à  $1100^\circ C$ .

L'évolution de composition observée ainsi que la formation de disilicate d' $Er$  et des nanoparticules pures en  $Si$  sont clairement identiques à celles observées dans le cas de  $SiO_{1,5}$  dopés  $Ce$ . Cette observation importante montre bien des caractéristiques similaires pour deux terres rares différentes dans la silice enrichie en silicium. À noter que ces échantillons ont été élaborés et recuits par des techniques différentes.

TABLE 4.3 – Mesures de composition des zones riches en  $Er$  après un recuit 1h à  $1100^\circ C$ .

Echantillon	Element (% at.)			Composé stable
	Si	O	Er	
$Si_{8,5}Er_1$	$28,4 \pm 0,4$	$59,7 \pm 0,4$	$11,9 \pm 0,4$	aucun
$Si_5Er_2$	$20,2 \pm 0,3$	$66,5 \pm 0,3$	$13,3 \pm 0,3$	aucun
$Si_{17}Er_2$	$17,9 \pm 0,4$	$64,7 \pm 0,4$	$17,4 \pm 0,4$	$Er_2Si_2O_7$

### • Densité et taille des nanoparticules

Les reconstructions 3D des échantillons analysés, discutées auparavant (voir figure 4.4), révèlent la présence de deux populations de nanoparticules de  $Si$  : celle accolée aux nanoparticules riches en  $Er$  et celle isolée dans la matrice. Sur la figure 4.5, nous présentons le pourcentage de chacune de ces deux populations sous forme d'histogramme pour les trois échantillons étudiés. La proportion des nanoparticules de  $Si$  accolées à celles riches en  $Er$  est quasiment identique ( $\sim 45\%$ ) pour les deux échantillons  $Si_5Er_2$  et  $Si_{8,5}Er_1$ . Celle-ci est plus importante pour l'échantillon  $Si_{17}Er_2$  ( $\sim 64\%$ ).

Nous constatons donc que les deux échantillons  $Si_5Er_2$  et  $Si_{17}Er_2$ , contenant la même concentration en  $Er$ , sont constitués d'un pourcentage de population de nanoparticules de  $Si$  différent. Ceci est provoqué par la différence de l'excès de  $Si$  dans ces deux échantillons. Pour une même concentration en  $Er$ , plus l'excès de  $Si$  est élevé (cas de  $Si_{17}Er_2$ ), moins de nanoparticules libres de  $Si$  sont formées. Ceci peut être expliqué par l'état initial (non recuit) de l'échantillon  $Si_{17}Er_2$  où des zones  $Si - Er - O$  très riches en  $Si$  sont déjà présentes dès le dépôt (comme observé précédemment, figure 4.2.c)).

#### 4.1. Analyses des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ par sonde atomique tomographique

Ainsi, moins d'excès de  $Si$  isolé dans la matrice de silice est disponible afin de former des nanoparticules de  $Si$  isolées. Ces zones  $Si - Er - O$  constituent des germes pour la formation de nanoparticules de silicates d' $Er$ . De plus, nous remarquons que l'effet sur les nanoparticules de  $Si$  peut être lié non pas seulement à l'excès de  $Si$ , mais aussi à la concentration en  $Er$ . En effet, l'échantillon  $Si_{8,5}Er_1$  contient la même population des nanoparticules de  $Si$  que  $Si_5Er_2$ , malgré qu'il contienne un excès de  $Si$  plus élevé. Ceci peut être expliqué par la faible concentration d' $Er$  dans  $Si_{8,5}Er_1$ . Cet effet de la concentration du dopant sur les nanoparticules de  $Si$  a déjà été observé dans le cas du  $SiO_{1,5}$  dopé  $Ce$  (cf. chapitre 3).

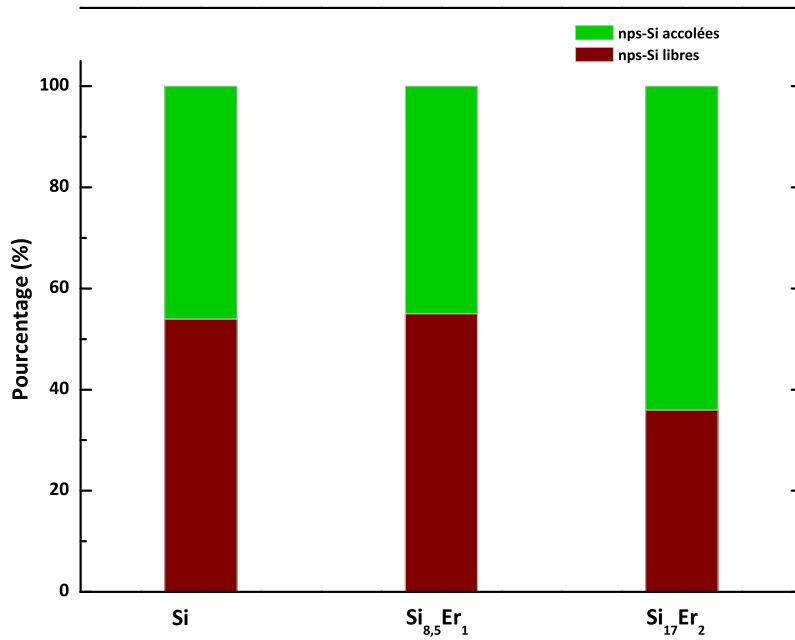


FIGURE 4.5 – Pourcentage des deux populations de nanoparticules de  $Si$  : celle accolée aux nanoparticules riches en  $Er$  et celle libre dans la matrice pour chacun des échantillons analysés.

Par ailleurs, dans tous les échantillons, la matrice est composée de  $SiO_2$  et d'atomes d' $Er$  dilués dans la matrice. La fraction atomique des atomes d' $Er$  dilués dans la matrice et ceux constituant les précipités est illustrée sur la figure 4.6 pour chacun des échantillons. La fraction atomique des atomes  $Er$  dans la matrice après un recuit 1h à

#### Chapitre 4. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$

---

1100°C pour les échantillons  $Si_5Er_2$ ,  $Si_{8,5}Er_1$  et  $Si_{17}Er_2$  est respectivement 70% ( $9 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ ), 64% ( $4 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ ) et 51% ( $7 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ ). La teneur en  $Er$  dans la matrice, pour tous les échantillons, est au delà de la limite de solubilité des atomes d' $Er$  dans  $SiO_2$  estimée à 0,1% at. ( $7 \times 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ ) [66, 167]. Ceci indique qu'après un recuit de 1h à 1100°C, l'équilibre thermodynamique n'est peut être pas encore atteint. Cependant, pour les deux échantillons  $Si_5Er_2$  et  $Si_{17}Er_2$ , contenant la même concentration en  $Er$ , nous remarquons un état plus avancé de précipitation d'ions  $Er$  dans l'échantillon  $Si_{17}Er_2$  (49% at. ( $6 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ )) que celui dans  $Si_5Er_2$  (30% ( $4 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ )). Cette observation peut être corrélée à l'état initial des échantillons. En effet, nous avons montré précédemment que l'échantillon  $Si_{17}Er_2$  présentait déjà à l'état non recuit de forte inhomogénéité des atomes de  $Si$  et d' $Er$  alors que l'échantillon  $Si_5Er_2$  présentait quant à lui une répartition aléatoire des atomes. Il serait intéressant de faire des recuits plus longs afin de déterminer avec plus de certitudes la limite de solubilité des ions  $Er$  dans la silice. Ceci n'a pas pu être fait dans le cadre de ce travail.

#### 4.1. Analyses des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ par sonde atomique tomographique

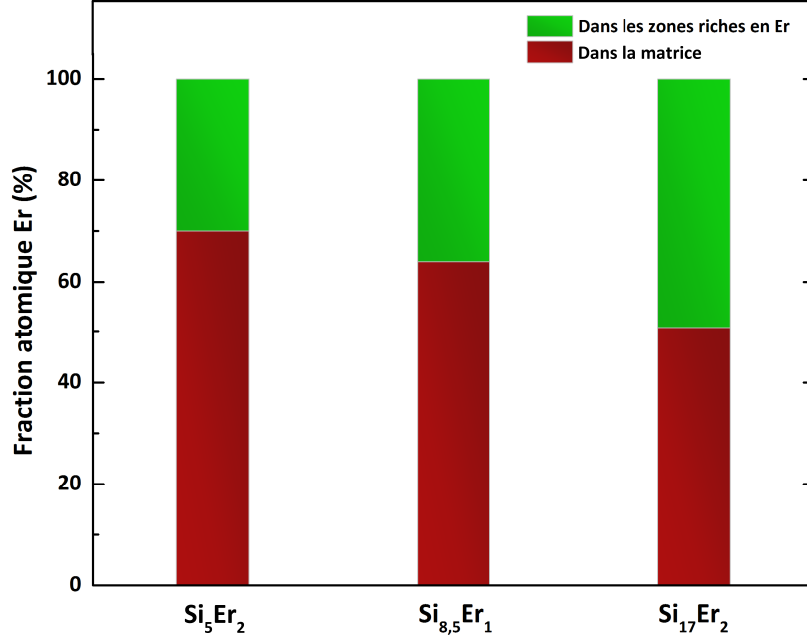


FIGURE 4.6 – Fraction atomique des atomes  $Er$  dans la matrice et dans les précipités pour chacun des échantillons analysés.

L'évolution de la densité et de la taille moyenne des nanoparticules de  $Si$  et celles riches en  $Er$ , pour chacun des échantillons analysés, est représentée respectivement, sous forme d'histogrammes, sur les figures 4.7.a et 4.7.b. Nous remarquons dans les deux cas, celui des nanoparticules de  $Si$  et celui des zones riches en  $Er$ , que la densité des nanoparticules diminue avec l'augmentation de l'excès de  $Si$  alors que simultanément le diamètre moyen des nanoparticules augmente. Pour une même concentration en  $Er$  mais un excès de  $Si$  différent, l'échantillon  $Si_5Er_2$  présente une plus forte densité  $((3,2 \pm 0,2) \times 10^{18}.cm^{-3})$  et un diamètre moyen plus petit  $(2,6 \pm 0,6 nm)$  en nanoparticules de  $Si$  (voir figure 4.7.a) que l'échantillon  $Si_{17}Er_2$   $((1,2 \pm 0,6) \times 10^{20} at.cm^{-3}$  et  $4,4 \pm 0,4 nm)$ . Ceci peut être lié à la formation d'une phase stable de silicate d'erbium, de diamètre important, qui va consommer plus d'atomes de  $Si$  en excès, ainsi la quantité de  $Si$  en excès disponible pour former les nanoparticules de  $Si$  va diminuer. De plus, ceci peut être aussi expliqué par l'état initial des échantillons, discuté précédemment. En effet,

#### Chapitre 4. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$

---

nous avons montré que plus l'excès de  $Si$  est faible, plus l'état initial est homogène. Ainsi, pour un même recuit, l'état final de l'échantillon  $Si_5Er_2$  est dans un état de décomposition moins avancé que l'échantillon  $Si_{17}Er_2$ . Dans  $Si_5Er_2$ , les nanoparticules de  $Si$  et riches en  $Er$  sont plus petites et plus nombreuses. Également pour l'échantillon  $Si_{8,5}Er_1$ , ce dernier contient plus d'excès de  $Si$  que  $Si_5Er_2$  mais une concentration en  $Er$  plus faible, pourtant il possède une taille moyenne des nanoparticules de  $Si$  plus grande ainsi qu'une densité plus faible. L'effet de la sursaturation en  $Si$  sur cet échantillon a induit un état de départ inhomogène qui va favoriser l'état de précipitation dans cet échantillon. Nous pouvons donc conclure que l'état initial et les inhomogénéités pouvant être créées lors du dépôt vont favoriser la formation des germes nécessaires à la croissance des nanoparticules de silicates d'erbium.

#### 4.1. Analyses des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ par sonde atomique tomographique

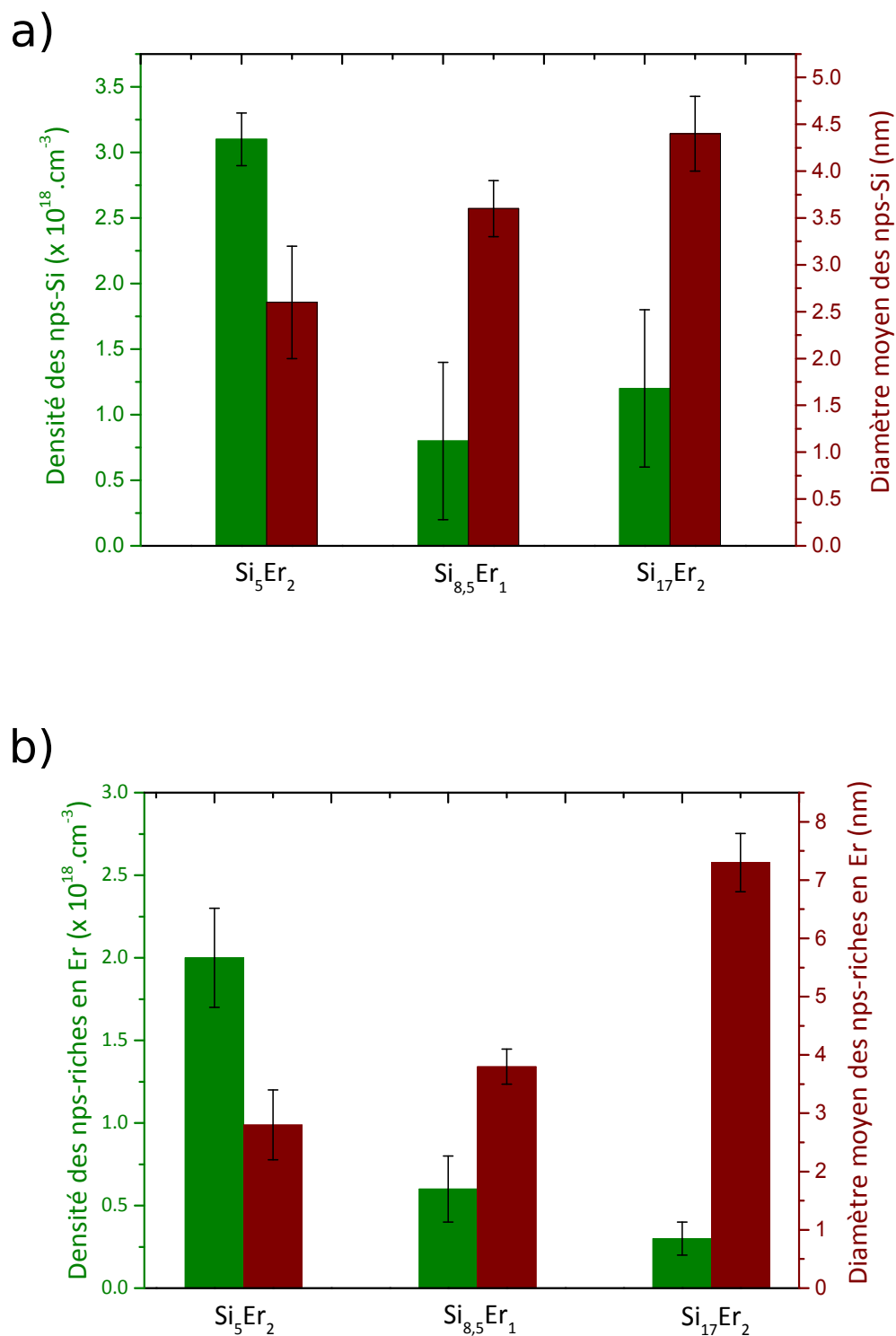


FIGURE 4.7 – Évolution de la taille et la densité, a) des nanoparticules de Si et b) des nanoparticules riches en Er, représentée sous forme des histogrammes.

### 4.1.3 Évolution de la structure à l'échelle nanométrique en fonction de la température de recuit

La nanostructure observée précédemment est très similaire à celle observée dans le système  $SiO_x$  dopé  $Ce$  (cf. chapitre 3). Quel que soit l'état initial, à haute température de recuit, des nanoparticules de  $Si$  et des particules riches en  $Er$  se forment. Ces dernières convergent vers la formation d'une phase définie de silicate de terre rare selon la concentration initiale de dopant et l'excès de  $Si$ . Également, des nanoparticules de type "snowman" sont mises en évidence.

Afin d'observer plus en détail les mécanismes de diffusion et de précipitation dans la silice enrichie en silicium et dopée  $Er$  et de les comparer à nos résultats sur le dopage  $Ce$  (cf. chapitre 3), les échantillons  $Si_{8,5}Er_1$  et  $Si_{17}Er_2$  ont été soumis à un recuit de 1h à  $900^\circ C$ , dans le but de suivre l'évolution de la nanostructure.

La figure 4.8 représente les cartographies des atomes de  $Si$  et d' $Er$  obtenues par analyse en sonde atomique tomographique des échantillons a)  $Si_{8,5}Er_1$  et b)  $Si_{17}Er_2$ . Comme pour les échantillons non recuits (voir figure 4.2.c), nous retrouvons toujours des zones riches en  $Si$  et en  $Er$  pour les deux échantillons. Cependant, ces inhomogénéités semblent mieux définies pour l'échantillon  $Si_{17}Er_2$  que  $Si_{8,5}Er_1$ . De plus, nous remarquons que la structure interconnectée observée pour l'échantillon  $Si_{17}Er_2$  non recuit (voir figure 4.2.c) a complètement disparu au profit d'une forme plutôt sphérique. Comme précédemment, les zones riches en  $Er$  et  $Si$  se superposent (cf. cartographies  $Si + Er$  sur la figure 4.8.b). Le stade avancé de la précipitation dans l'échantillon  $Si_{17}Er_2$ , par rapport à  $Si_{8,5}Er_1$ , est lié tout simplement à l'état initial, non recuit, de cet échantillon mettant clairement en avant l'influence de l'état initial sur l'évolution de la nanostructure selon le recuit.

#### 4.1. Analyses des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ par sonde atomique tomographique

---

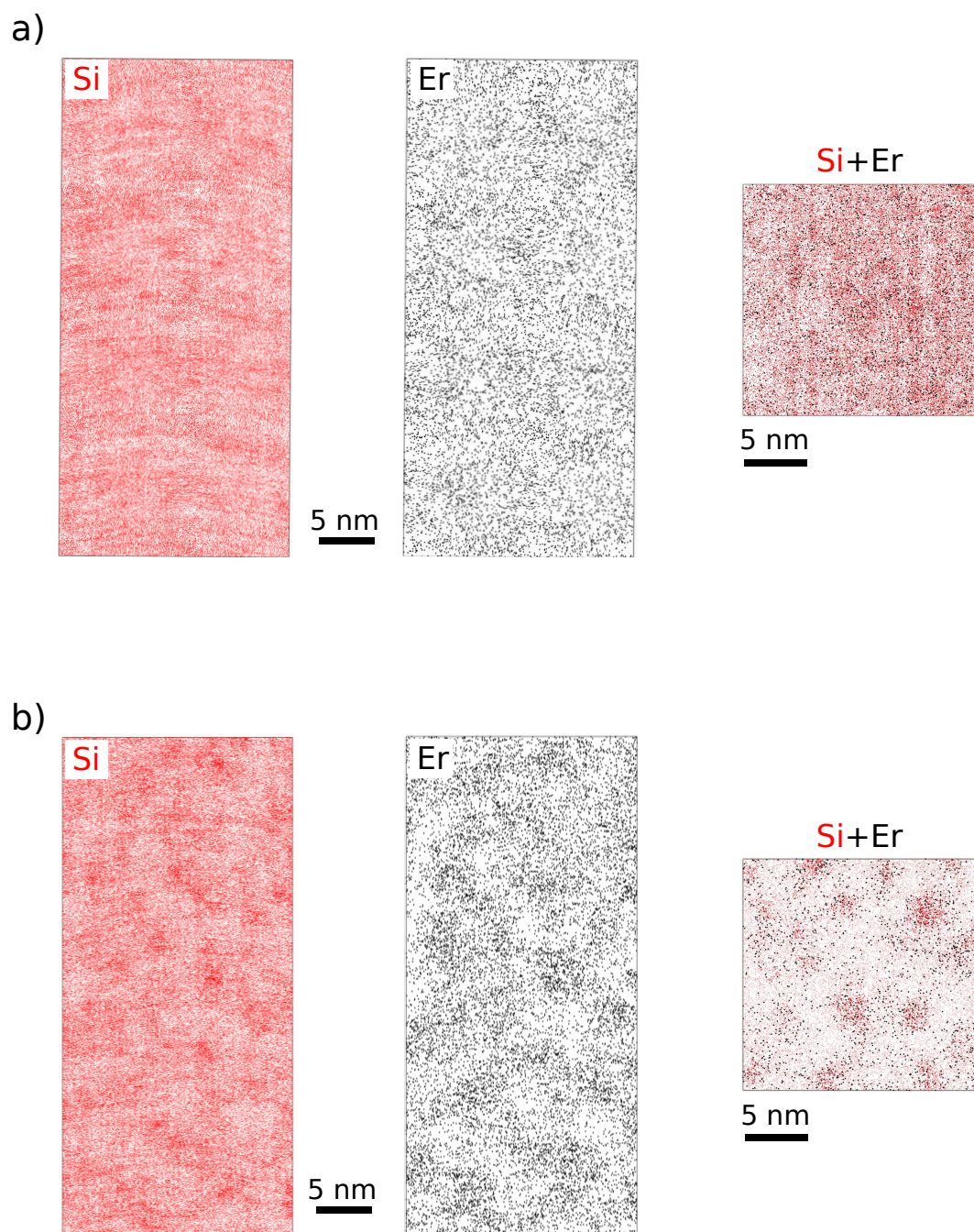


FIGURE 4.8 – Cartographies des échantillons a)  $Si_{8,5}Er_1$ , et b)  $Si_{17}Er_2$  recuits à  $900^\circ C$ , obtenues après analyse en sonde atomique.

## Chapitre 4. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$

Les mesures de composition des zones riches en  $Er$  de l'échantillon  $Si_{17}Er_2$  non recuit et recuit à  $900^\circ C$  et  $1100^\circ C$  sont reportées sur le diagramme ternaire de la figure 4.9. Pour l'échantillon non recuit, aucune phase stable n'est détectée et nous observons une forte dispersion de composition. Ceci est toujours le cas après le recuit à  $900^\circ C$ . Cependant, un enrichissement en  $Si$  est noté pour une composition quasiment constante en  $Er$ . Enfin, à  $1100^\circ C$ , une phase stœchiométrique de disilicate  $Er_2Si_2O_7$  est formée. Cette évolution dans la composition des zones riches en  $Er$  est tout a fait similaire à celle rencontrée pour le dopage  $Ce$  (cf. chapitre 3).

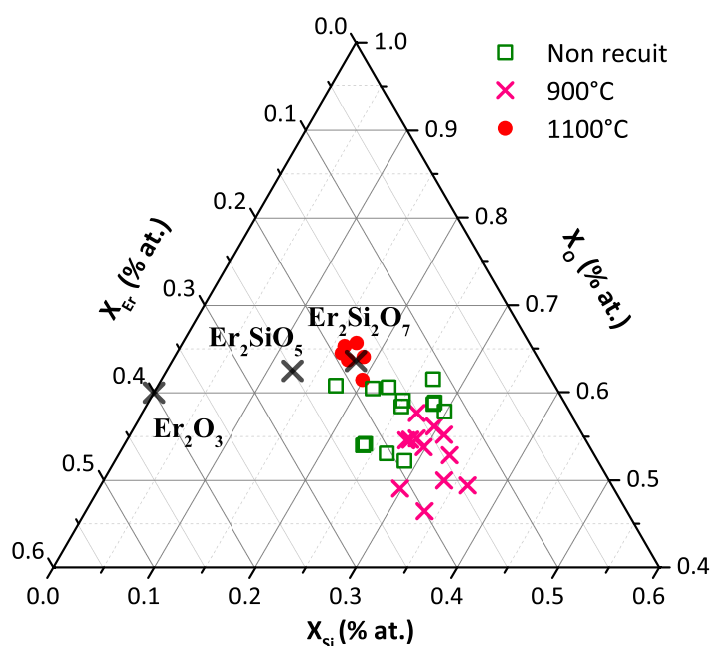


FIGURE 4.9 – Mesures de composition des zones riches en  $Er$  représentées sur un diagramme ternaire.

Afin de suivre la diffusion et la précipitation des ions d'erbium, nous avons appliqué la méthode  $1NN$  sur l'échantillon  $Si_{17}Er_2$ . La figure 4.10 présente les résultats obtenus. Nous remarquons à chaque fois que deux distributions sont présentes, celle de la matrice ( $\alpha$ ) et celle des précipités ( $\beta$ ). Les valeurs normalisées des distances les plus probables, ainsi que les fractions atomiques dans la matrice et dans les précipités, sont regroupées

#### 4.1. Analyses des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ par sonde atomique tomographique

dans le tableau 4.4. Les valeurs de  $\Delta r_\alpha$  sont quasiment similaires pour les échantillons non recuits et recuits, traduisant une très faible diffusion des atomes d' $Er$ , dilués dans la matrice, avec le recuit. Cependant, pour le cas de  $\Delta r_\beta$ , la valeur augmente légèrement après un recuit à  $900^\circ C$  à cause de l'enrichissement en  $Si$  observé puis diminue très significativement après un recuit à  $1100^\circ C$  traduisant la formation d'une phase stable. D'autre part, nous remarquons que la fraction atomique d' $Er$  est autour de 50% dans la matrice et dans les précipités quel que soit le recuit. L'évolution est très similaire que celle observée dans le cas de  $Ce$  (cf. chapitre 3). La diffusion des atomes de  $Si$  domine celle d' $Er$ .

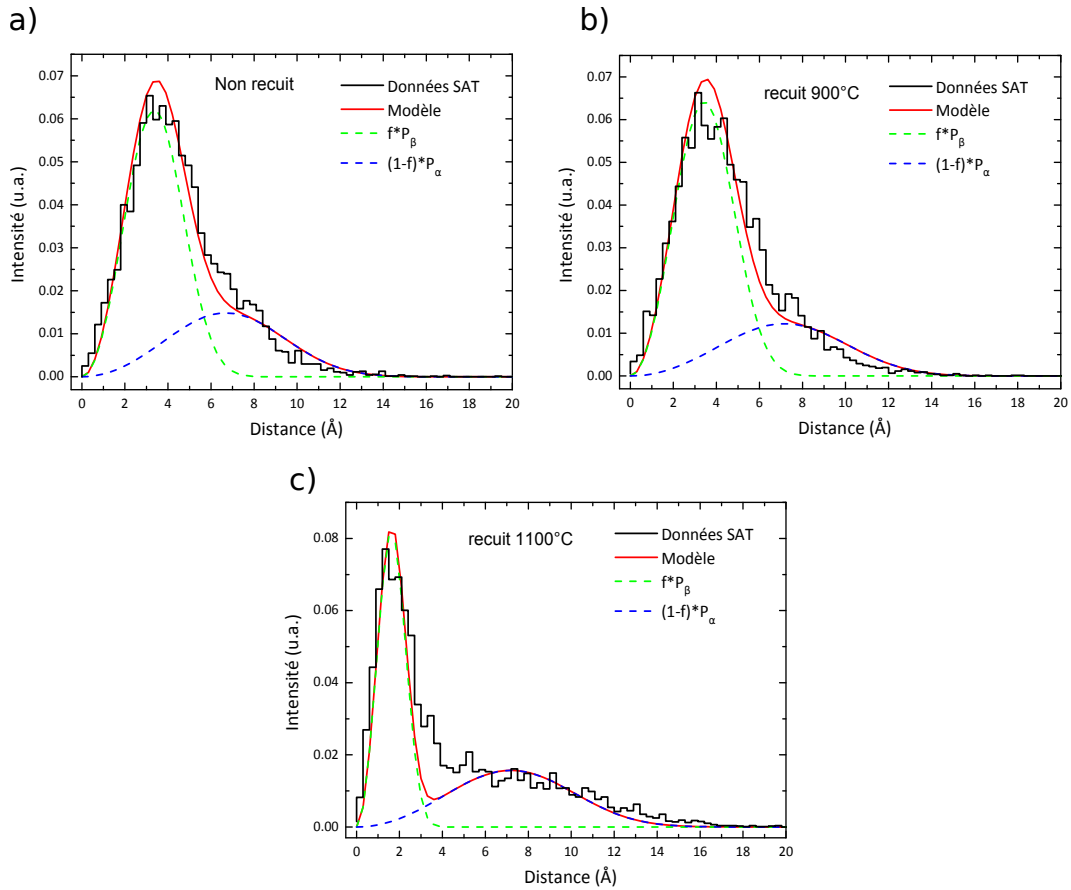


FIGURE 4.10 – Distributions de distances aux premiers voisins des atomes d' $Er$  de l'échantillon  $Si_{17}Er_2$  a) non recuit, b) recuit à  $900^\circ C$  et c) recuit à  $1100^\circ C$ .

L'évolution observée ainsi que la formation de disilicate d' $Er$  et des nanoparticules de  $Si$  à  $1100^\circ C$  est très similaire à celle observée dans le cas de  $SiO_{1.5}$  dopé  $Ce$ . Le

## Chapitre 4. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$

TABLE 4.4 – Les valeurs mesurées par la méthode de distributions de distances aux premiers voisins.

	$Si_{17}Er_2$		
	Non recuit	900°C	1100°C
$\Delta r_\alpha$	1,35	1,37	1,39
$f_\alpha$ (%)	53	51	47
$\Delta r_\beta$	0,68	0,76	0,29
$f_\beta$ (%)	47	49	53

mécanisme de transformation de phases semble être identique. Dans un premier temps, il y a diffusion des atomes de  $Si$  vers les précipités riches en  $Er$  formant ainsi des zones riches  $Er - Si - O$ . Ces dernières peuvent même être formées dès le dépôt si l'excès de  $Si$  ou la concentration en  $Er$  sont élevés. Ensuite, une séparation de phase à l'échelle nanométrique a lieu, conduisant ainsi à la formation des nanoparticules pures en  $Si$  et des nanoparticules de  $Er_2Si_2O_7$ , si l'excès du silicium, la concentration en  $Er$  et le recuit sont suffisants. Ces observations importantes montrent bien les mêmes comportements pour deux terres rares différentes dans  $SiO_x$ . À noter toujours que ces échantillons ont été élaborés de deux manières différentes et ont subi des recuits différents.

### 4.2 L'effet de l'excès de $Si$ sur le mécanisme de précipitation dans $SiO_x$ dopé $Er$

Les analyses effectuées en sonde atomique pour différents excès de  $Si$ , concentrations en  $Er$  et températures de recuit ont permis de mieux comprendre l'évolution de la nanostructure dans les films minces  $SiO_x$  dopés  $Er$ . La figure 4.11 est une représentation schématique de l'évolution de la nanostructure en fonction de l'excès de  $Si$  et la température de recuit pour une concentration constante en  $Er$ . En effet, la quantité d'excès de  $Si$  contrôle la répartition des atomes de  $Si$  et d' $Er$  lors du dépôt des films. Pour un faible excès de  $Si$  (I), les atomes de  $Si$  et d' $Er$  dans les couches déposées sont répartis d'une façon aléatoire et sans présence d'inhomogénéité en  $Si$  ou en  $Er$  dans la couche. Au fur et à mesure que l'excès de  $Si$  augmente, des inhomogénéités de  $Si$  et d' $Er$  se forment

#### 4.2. L'effet de l'excès de $Si$ sur le mécanisme de précipitation dans $SiO_x$ dopé $Er$

(II et III) au cours d'élaboration (A). Nous avons mis en évidence que le système  $SiO_x$  dopé  $Er$  évolue de la même manière que celui dopé  $Ce$  (cf. chapitre 3) en ayant tendance à former une phase de silicate et des nanoparticules pures en  $Si$ . Cependant, l'état final (après recuit) du système dépend fortement avec l'état initial (non recuit). Plus l'état initial présente d'inhomogénéité en  $Si$  ou en  $Er$ , plus rapidement la formation de silicate de terre rare et de nanoparticules de  $Si$  pures aura lieu. Ceci explique la faible densité et la taille importantes des nanoparticules pour un excès de  $Si$  élevé (III) à une même température de recuit (C).

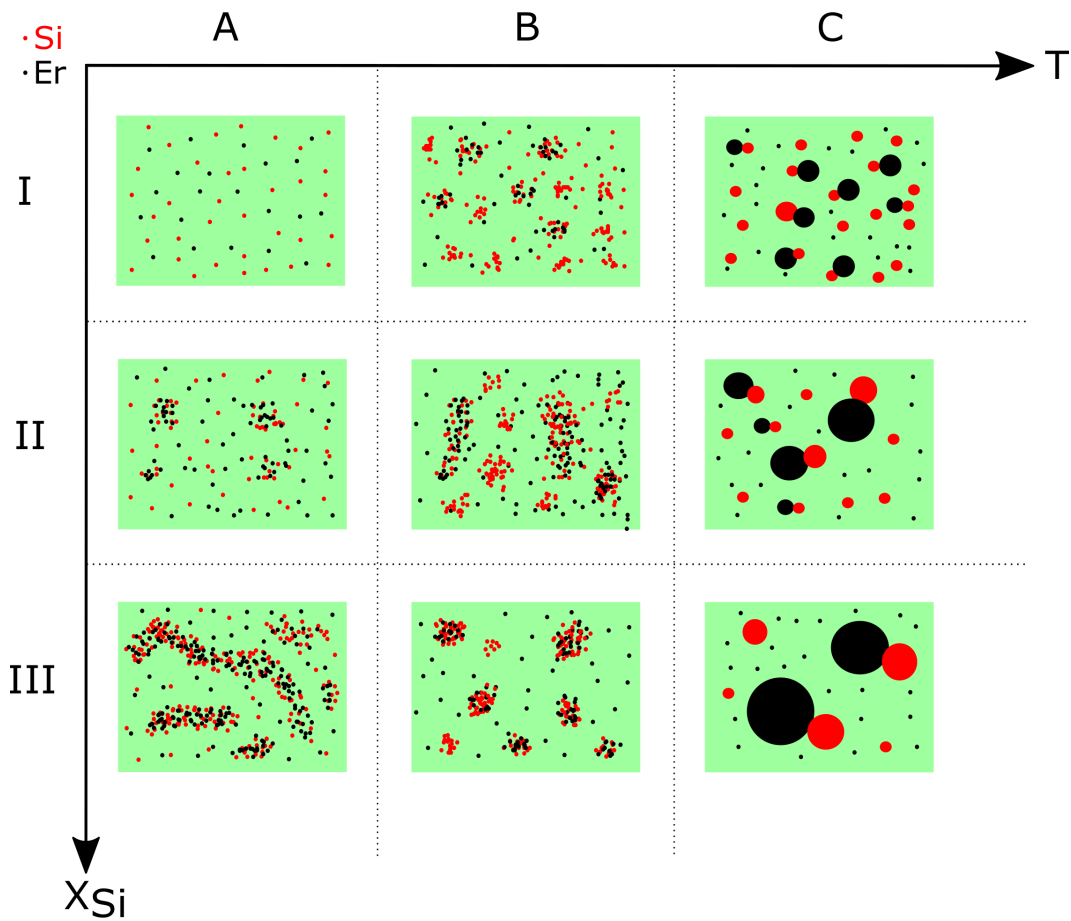


FIGURE 4.11 – Représentation schématique de l'évolution de la nanostructure des films minces  $SiO_x$  dopés  $Er$  en fonction de l'excès de  $Si$  et la température de recuit pour une concentration constante en  $Er$ .

Ces résultats obtenus en sonde atomique mettent en évidence un effet important de l'excès de  $Si$  et la concentration en  $Er$  sur la nanostructure des couches minces  $SiO_x$ .

## Chapitre 4. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$

---

dopées  $Er$ . Ceci est un point important à discuter. En effet, les études effectuées sur ce système, pendant ces dernières années, avaient comme but de former des nanoparticules de  $Si$  dans la silice dopée en  $Er$  afin d'améliorer l'efficacité d'émission des ions  $Er$ . Cependant, nos observations viennent de montrer que la nanostructure dans ce système interagit fortement avec la quantité d'excès de  $Si$  ou la concentration en  $Er$ . Aussi, la séparation de phase conduisant à la formation des nanoparticules de  $Si$  et d'une matrice de  $SiO_2$  ne prend pas place d'une manière classique dès que les ions d'erbium sont présents dans une quantité élevée (supérieur à la limite de solubilité). Selon, la quantité d'excès de  $Si$  et la teneur en  $Er$ , les atomes de  $Si$  en excès vont interagir avec les ions d' $Er$  pour former un composé mixte plutôt que des nanoparticules pures en  $Si$  d'une manière classique.

### 4.3 Caractérisations optiques des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ et corrélation avec la structure à l'échelle nanométrique

Nous venons de présenter les résultats obtenus après l'étude de la structure à l'échelle nanométrique, ainsi que la diffusion et la précipitation des atomes de  $Si$  et d' $Er$  au sein d'une matrice  $SiO_x$  en fonction de l'excès de  $Si$ , la concentration en  $Er$  et des traitements thermiques. À l'aide de ces résultats, nous allons maintenant tenter d'interpréter les évolutions des propriétés optiques étudiées par photoluminescence.

#### 4.3.1 Mise en évidence d'un transfert d'énergie entre les nanoparticules de $Si$ et les ions d' $Er$

Dans cette partie, nous allons tester la présence de transfert d'énergie entre les nanoparticules de  $Si$  et les ions  $Er$  dans des échantillons contenant 10% d'excès de  $Si$  et  $10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$  d' $Er$  élaborés toujours au CIMAP de Caen. Pour cela, la luminescence de l' $Er^{3+}$  dans l'infrarouge (autour de  $1,54 \mu m$ ) et celle des nanoparticules de  $Si$  dans le

### 4.3. Caractérisations optiques des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ et corrélation avec la structure à l'échelle nanométrique

domaine du visible a été étudiée par photoluminescence (PL). La longueur d'onde d'excitation utilisée est de  $\lambda_{ex} = 476 \text{ nm}$ . Cette longueur d'onde étant non résonante avec les niveaux énergétiques des ions  $Er^{3+}$ , ces derniers ne pourront être excités que par un transfert via les nanoparticules de  $Si$ . Cette longueur d'onde permet cependant d'exciter directement les nanoparticules de  $Si$ .

Dans les systèmes  $SiO_x$  dopés  $Er$ , la présence des nanoparticules exacerbe la luminescence des ions  $Er^{3+}$  via un transfert d'énergie [158]. Les ions  $Er$  possèdent une émission à  $1,54 \mu m$  correspondant à la transition entre l'état excité  $^4I_{13/2}$  et l'état fondamental  $^4I_{15/2}$ . De leur côté, les nanoparticules de  $Si$  excitées peuvent présenter une émission dans le visible autour de  $750 - 800 \text{ nm}$ . Cependant, cette émission n'est plus observée lorsqu'un transfert d'énergie a lieu aux ions  $Er$  voisins.

Afin de confirmer la présence d'un transfert d'énergie dans nos échantillons, des mesures de  $PL$  ont été effectuées au CIMAP de Caen sur trois échantillons déposés à une température de  $500^\circ C$  puis recuits à  $600^\circ C$  [136] :

- un échantillon contenant 10% d'excès de  $Si$  et non dopé  $Er$  (1)
- un échantillon contenant 10% d'excès de  $Si$  et dopé  $Er$  ( $10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$ ) (2)
- un échantillon contenant 0% d'excès de  $Si$  et dopé  $Er$  ( $10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$ ) (3).

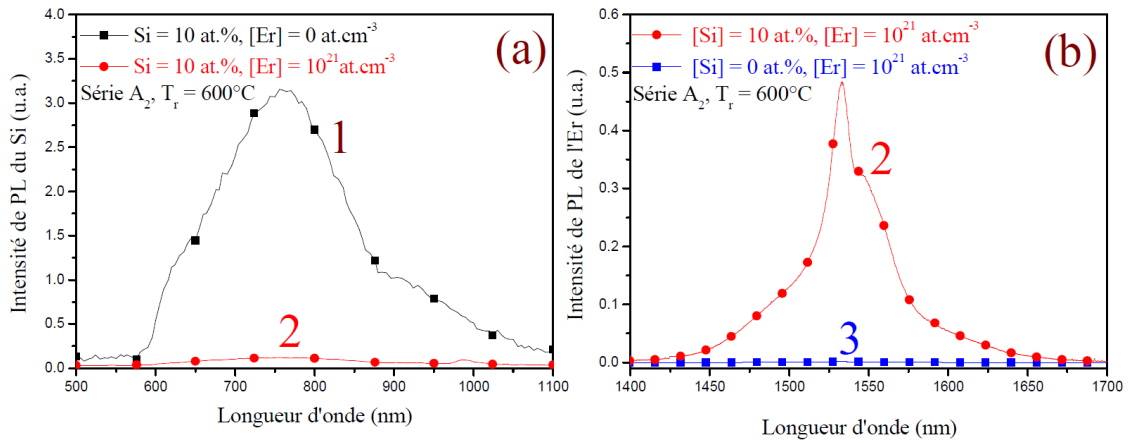


FIGURE 4.12 – Les spectres de  $PL$  obtenus dans le visible (a) et l'infrarouge (b) pour trois échantillons différents recuits à  $600^\circ C$  : (1) contenant 10% d'excès de  $Si$  et non dopé en  $Er$ , (2) contenant 10% d'excès de  $Si$  et dopé avec des ions  $Er$ , et (3) sans aucun excès de  $Si$  et dopé  $Er$  [136].

## Chapitre 4. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$

---

La figure 4.12.a présente les spectres de  $PL$  dans la gamme  $500 - 1100\text{ nm}$ , classiquement associée aux nanoparticules de  $Si$ , pour les échantillons 1 et 2. Pour l'échantillon (1), nous observons une bande de luminescence autour de  $750\text{ nm}$ . Cette émission peut être attribuée à la recombinaison radiative dans les nanoparticules de  $Si$  [168]. En revanche, cette raie devient presque négligeable pour l'échantillon (2) dopé  $Er$ . Cependant, pour ce même échantillon (2), une émission dans l'infrarouge autour de  $1,54\text{ }\mu\text{m}$  est observée (voir figure 4.12.b). Cette bande résulte de la transition électronique  $^4I_{13/2}$  vers  $^4I_{15/2}$  entre les niveaux  $4f$  des ions  $Er$  [158]. Cette émission est totalement absente pour l'échantillon (3) ne contenant aucun excès de  $Si$ . Ceci est une preuve directe du rôle sensibilisateur des nanoparticules de  $Si$  vis-à-vis des ions  $Er$ .

Après avoir mis en évidence la présence du transfert d'énergie entre les nanoparticules de  $Si$  et les ions  $Er$ , nous allons nous intéresser par la suite à la photoluminescence des échantillons que nous avons étudiés précédemment par SAT.

### 4.3.2 Évolution de l'intensité de $PL$ des ions $Er$ en fonction de la température de recuit pour chacun des échantillons

La figure 4.13 présente l'évolution de l'intensité de  $PL$  des ions  $Er$  à  $1,54\text{ }\mu\text{m}$  pour les échantillons  $Si_{17}Er_2$ ,  $Si_{8,5}Er_1$  et  $Si_5Er_2$  pour les différents recuits ( $\lambda_{exc} = 476\text{ nm}$ ). Nous remarquons que les échantillons non recuits révèlent un signal optique d'ion  $Er$  plus ou moins intense sans lien direct avec la concentration d'erbium introduite. Ceci est un résultat tout à fait surprenant. En effet, il est connu que la formation de nanocristaux de  $Si$  fortement luminescents se produit normalement pour des températures de recuit élevées allant jusqu'à  $1250^\circ\text{C}$ . Tandis qu'à basses températures, aucune phase cristalline et aucune émission de lumière visible ne sont observées [13, 86].

### 4.3. Caractérisations optiques des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ et corrélation avec la structure à l'échelle nanométrique

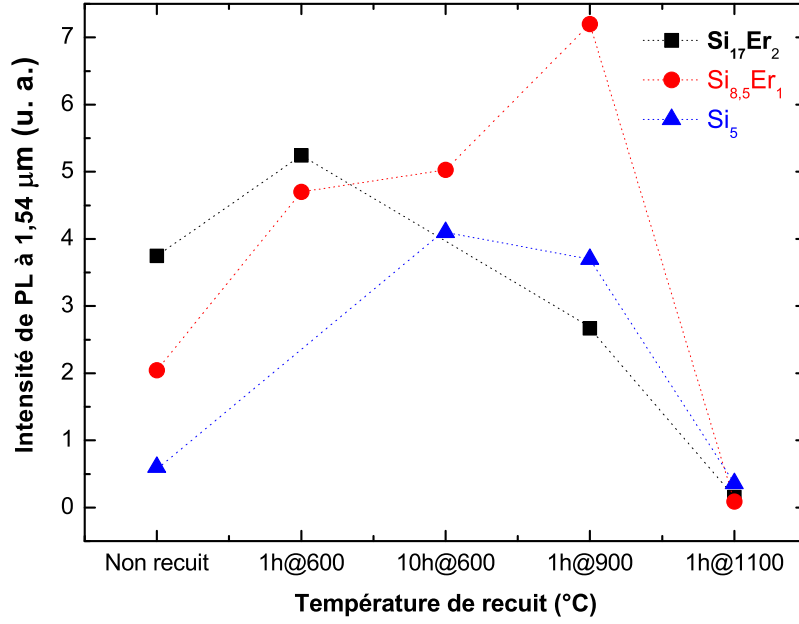


FIGURE 4.13 – Évolution de l'intensité de PL des ions  $Er$  à 1,54  $\mu m$  en fonction de la température de recuit pour les échantillons analysés ( $\lambda_{exc} = 476 nm$ ).

Or, il a été démontré que des sensibilisateurs à l'échelle atomique de  $Si$  peuvent aboutir à l'excitation des ions  $Er$  [83, 86]. Ainsi, l'émission observée des ions  $Er$  est révélateur de la formation de certaines entités à base de  $Si$  qui peuvent jouer le rôle de sensibilisateurs.

Nous pouvons cependant remarquer que l'intensité de PL des échantillons non recuits augmente avec l'excès de  $Si$  introduit. Or, comme nous l'avons montré précédemment (figure 4.2), les atomes de  $Si$  deviennent de plus en plus inhomogènes avec l'excès de  $Si$ . Ceci peut donc expliquer cette hausse de PL résultant probablement des surconcentrations locales en  $Si$  et de leurs proximités avec des ions  $Er^{3+}$ . Ces zones riches en  $Si$  jouent le rôle de sensibilisateurs et expliquent l'émission des ions  $Er$  observée. L'intensité plus élevée pour l'échantillon  $Si_{17}Er_2$  est liée à l'état de décomposition  $Si - SiO_2$  plus avancé dans cet échantillon (voir figure 4.2.c), qui contient un excès de  $Si$  plus important et peut favoriser une plus grande densité des sensibilisateurs de  $Si$ .

## Chapitre 4. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$

---

L'intensité de l'émission des ions  $Er^{3+}$  pour l'échantillon  $Si_{17}Er_2$  croît avec la température de recuit jusqu'à  $600^\circ C$  puis décroît fortement à plus haute température jusqu'à devenir quasiment nulle à  $1100^\circ C$ . Pour l'échantillon  $Si_{8,5}Er_1$ , l'intensité maximale de  $PL$  est obtenue après recuit à  $900^\circ C$  et puis devient également absente à  $1100^\circ C$ . C'est également le cas pour l'échantillon  $Si_5Er_2$  à haute température. Cet échantillon présente la luminescence la plus intense après un recuit de  $10h$  à  $600^\circ C$ .

La perte de luminescence dans tous les échantillons à  $1100^\circ C$  est due à la précipitation des ions  $Er^{3+}$  sous formes d'amas de compositions non clairement définies ou de  $Er_2Si_2O_7$  (voir figure 4.4). Dans cette configuration, le transfert d'énergie des nanoparticules de  $Si$  vers les ions  $Er$  est inexistant. Le composé  $Er_2Si_2O_7$  est connu dans la littérature pour être luminescent sous une excitation directe des ions  $Er$  [126, 130, 132], tout comme dans le cas du  $Ce$  pour lequel cette phase a montré une intense émission par excitation directe (cf. chapitre 3). Dans ce travail, nous n'avons pas eu les moyens de tester l'excitation directe des ions  $Er$  dans nos échantillons. Cependant, nous pouvons attribuer l'absence de l'émission des ions  $Er^{3+}$  dans les échantillons à la perte de transfert d'énergie entre les nanoparticules de  $Si$  et les ions  $Er$  dans cette phase.

La forte luminescence à  $900^\circ C$  pour l'échantillon  $Si_{8,5}Er_1$  par rapport à celle pour  $Si_{17}Er_2$  peut être expliquée par sa nanostructure observée dans la figure 4.8. Des zones riches en  $Si$  sont bien présentes et sont dans un état moins inhomogène tant pour le  $Si$  et pour l' $Er$  que dans l'échantillon  $Si_{17}Er_2$ . Dans ce dernier, la précipitation de l' $Er$  explique la faible luminescence observée. L'échantillon  $Si_{8,5}Er_1$  contient moins d'excès de  $Si$  et une concentration plus faible en  $Er$  que l'échantillon  $Si_{17}Er_2$ . La ségrégation du  $Si$  et d' $Er$  sera moins rapide dans  $Si_{8,5}Er_1$ .

Afin de comprendre le comportement de la  $PL$  des ions  $Er$  pour des recuits plus faibles températures (à noter  $1h$  et  $10h$  à  $600^\circ C$ ), nous avons analysés ces échantillons en sonde atomique pour  $Si_{8,5}Er_1$ . Les figures 4.14.a et 4.14.b représentent des coupes planes des volumes reconstruits après analyse en sonde atomique de l'échantillon  $Si_{8,5}Er_1$  recuit  $1h$  à  $600^\circ C$  et  $10h$  à  $600^\circ C$  respectivement. Ces volumes montrent que pour ces deux échantillons, nous avons toujours des zones riches en  $Si$  et en  $Er$ . Cependant,

### 4.3. Caractérisations optiques des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ et corrélation avec la structure à l'échelle nanométrique

---

visuellement, il est difficile de conclure sur la différence entre ces zones. Pour cette raison, nous avons effectué des tests statistiques sur l'échantillon  $Si_{8,5}Er_1$  recuit  $1h$  à  $600^\circ C$ ,  $10h$  à  $600^\circ C$  et  $1h$  à  $900^\circ C$ . Les résultats des tests sont présentés sur la figure 4.14.c. Pour tous les échantillons la répartition des atomes de  $Si$  et des atomes d' $Er$  ne peut pas être considérée comme aléatoire. Aussi, nous remarquons que la distribution des atomes de  $Si$  et d' $Er$  pour l'échantillon recuit  $1h$  à  $600^\circ C$  et  $1h$  à  $900^\circ C$  est quasiment identique alors que pour l'échantillon recuit  $10h$  à  $600^\circ C$ , la distribution des atomes est plus écartée de la binomiale et une décomposition de phases opère. Ces observations expliquent la  $PL$  de ces échantillons sur la figure 4.13. En effet, aucune différence significative est notée dans la nanostructure de  $Si_{8,5}Er_1$  recuit à  $1h$  à  $600^\circ C$  et  $1h$  à  $900^\circ C$ . Alors cette augmentation de  $PL$  des ions  $Er$  après recuit  $1h$  à  $900^\circ C$  peut être attribuée à l'amélioration de la qualité de couche par la restauration des défauts non radiatifs. L'intensité de  $PL$  plus faible après recuit  $10h$  à  $600^\circ C$  est liée à l'état plus avancé de ségrégation des atomes d' $Er$  comme démontré figure 4.14.c.

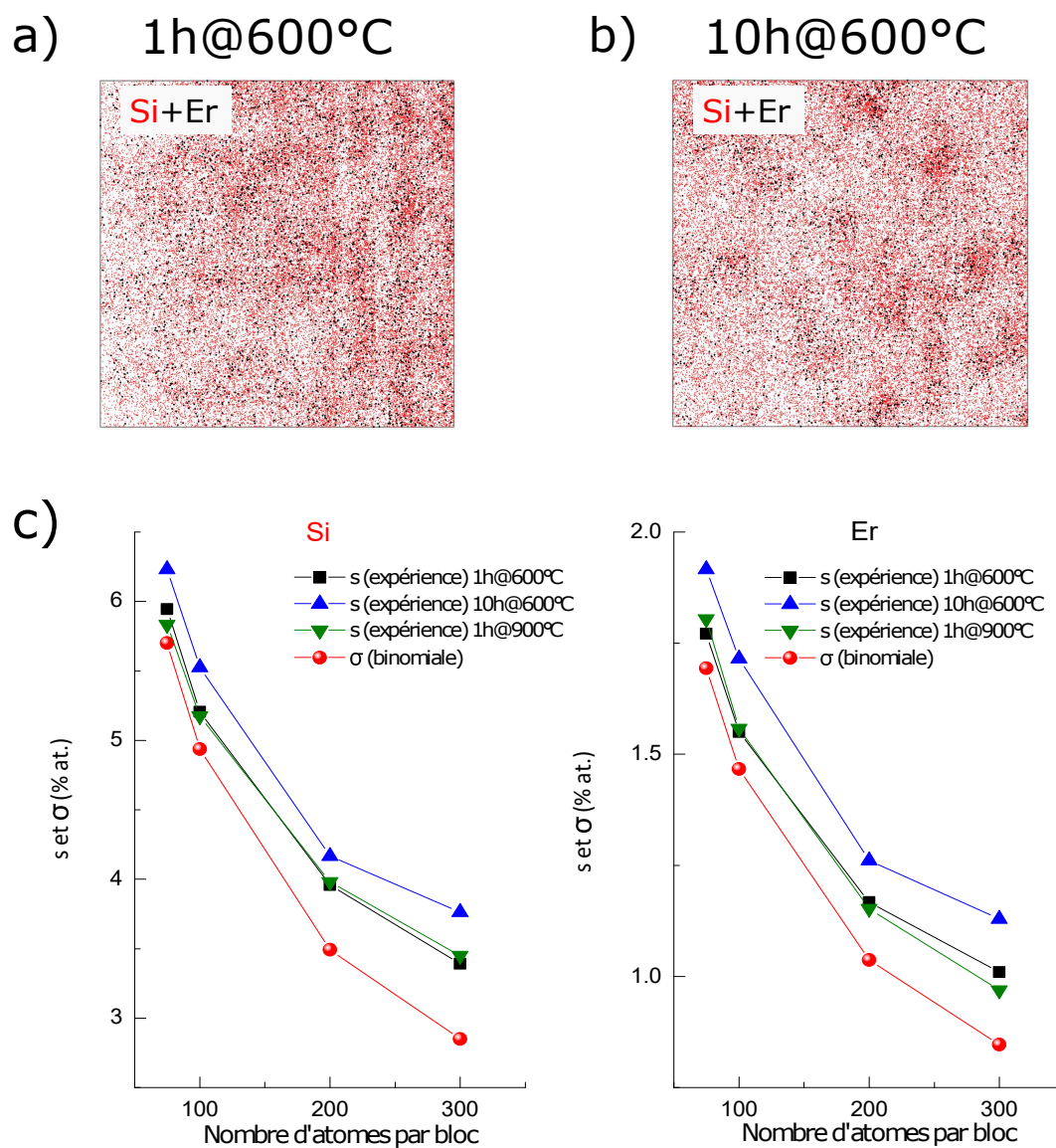


FIGURE 4.14 – Coupes planes du volume reconstruit de l'échantillon  $Si_{8,5}Er_1$  recuit a) 1h@600°C et b) 10h@600°C. Volume :  $20 \times 20 \times 9 \text{ nm}^3$ . c) Test statistique d'homogénéité appliqué sur l'échantillon  $Si_{8,5}Er_1$  recuit 1h@600°C, 10h@600°C et 1h@900°C

#### 4.3. Caractérisations optiques des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$ et corrélation avec la structure à l'échelle nanométrique

---

##### 4.3.3 Photoluminescence des nanoparticules de $Si$ dans le visible en fonction de la température de recuit pour chacun des échantillons

La figure 4.15 représente l'émission dans le visible des nanoparticules de  $Si$  en fonction de la température de recuit des échantillons a)  $Si_{17}Er_2$ , b)  $Si_{8,5}Er_1$  et c)  $Si_5Er_2$ . Pour tous les échantillons, le signal optique des nanoparticules de  $Si$  est quasi-nul pour des températures de recuit allant jusqu'à  $900^\circ C$ . Une émission intense apparaît ensuite après un recuit à  $1100^\circ C$ . Ceci est en bon accord avec les observations en sonde atomique où nous avons mis en évidence la formation de nanoparticules pures en  $Si$  pour le recuit à  $1100^\circ C$ . À cette température de recuit, l'émission des ions  $Er$  est très faible. L'émission la plus intense est notée pour l'échantillon  $Si_{17}Er_2$ . Celle-ci est à peu près deux fois plus intense que les échantillons  $Si_5Er_2$  et  $Si_{8,5}Er_1$ . Pour ces deux derniers, l'intensité est quasiment similaire. À noter aussi qu'un décalage de l'émission vers les basses longueurs d'ondes est noté pour  $Si_{17}Er_2$ . Ceci suggère une distribution de taille ou une taille moyenne plus faibles dans l'échantillon  $Si_{17}Er_2$ . Cependant, nous avons montré que cet échantillon représente le diamètre moyen le plus important des nanoparticules de  $Si$ . Or, pour cet échantillon, 64% des nanoparticules de  $Si$  sont accolées aux nanoparticules de silicate. Les 36% isolés ont une taille moyenne de  $2,8\text{ nm}$ . Nous pensons donc que ce shift d'émission des nanoparticules dans l'échantillon  $Si_{17}Er_2$  vers les faibles longueurs d'onde est lié au fait que les nanoparticules de  $Si$  collées aux silicates peuvent avoir des recombinaisons non radiatives comme nous l'avons discuté dans le chapitre 3. Les deux autres échantillons,  $Si_{8,5}Er_1$  et  $Si_5Er_2$ , présentent respectivement un diamètre moyen de particules libres de  $3,4\text{ nm}$  et  $3\text{ nm}$ . Cette évolution vers les faibles longueurs d'ondes est cohérente avec l'évolution des diamètres seulement si les particules de  $Si$  collées à celles de silicates ne participent pas à la luminescence comme nous l'avons observé dans le cas du  $Ce$ . Il faudra cependant confirmer cette hypothèse.

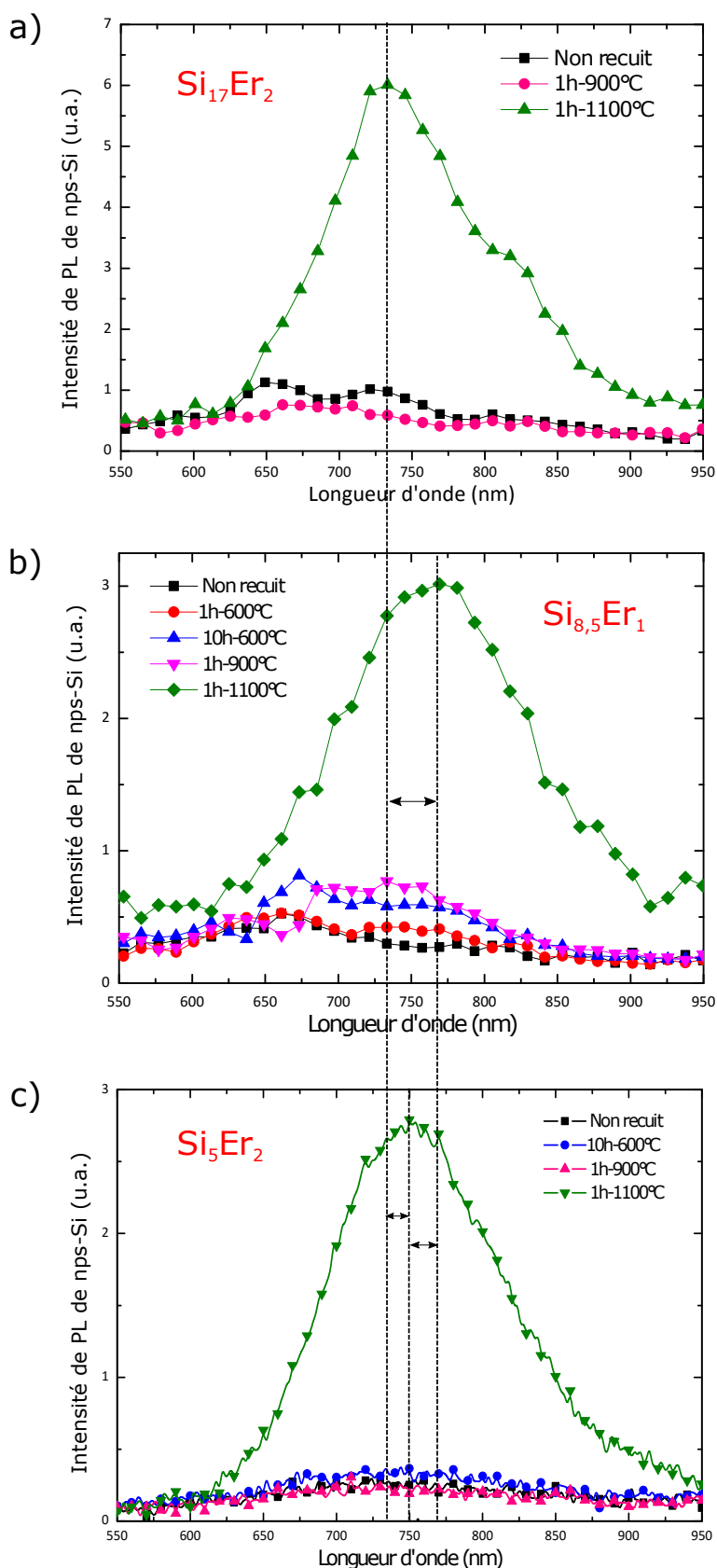


FIGURE 4.15 – Évolution de l'intensité de PL des nanoparticules de Si dans le visible en fonction de la température de recuit pour les échantillons a)  $Si_{17}Er_2$ , b)  $Si_{8.5}Er_1$  et c)  $Si_5Er_2$ .

## 4.4 Discussion des résultats

Les analyses par sonde atomique tomographique des couches minces  $SiO_x$  dopées  $Ce$  ou  $Er$  montrent clairement une évolution similaire de la structure à l'échelle nanométrique en fonction de la température de recuit, de l'excès de  $Si$  et de la concentration de la terre rare. Notons que les couches minces  $SiO_x$  dopées  $Er$  ont été élaborées par pulvérisation cathodique magnétron et celles dopées  $Ce$  par évaporation sous conditions totalement différentes et traitement thermique différent. Dans ce travail, nous mettons donc en évidence que la structure à l'échelle nanométrique dans ces systèmes évolue d'une manière indépendante de la technique d'élaboration. Un effet important de la présence de la terre rare sur la séparation de phase entre le  $Si$  et  $SiO_2$  a été bien mis en évidence. Ceci est d'autant plus significatif que la concentration de la terre rare incorporée dans la couche augmente. Dans ce cas, au cours de la séparation de phase entre le  $Si$  et  $SiO_2$ , le  $Si$  crée avec la terre rare et l'oxygène des zones riches qui vont évoluer vers une phase silicate de composition définie et des nanoparticules pures en  $Si$  selon l'excès de  $Si$  et la concentration de la terre rare en présence. De plus, selon l'excès de  $Si$  et la concentration de la terre rare, des inhomogénéités peuvent être observées à l'état initial (après dépôt) et qui vont favoriser une formation plus rapide des silicates (pour le même recuit).

La nanostructure originale ainsi formée est à l'origine des propriétés optiques. En effet, dans le cas du dopage  $Ce$ , nous avons démontré que la phase silicate formée présente des propriétés de PL prometteuses (sous excitation directe). Parallèlement, il a été mis en évidence dans la littérature que les silicates d' $Er$  peuvent également avoir des propriétés de luminescence importantes sous excitation directe [130,132]. Dans le cadre de ce travail, il ne nous a pas été possible de le vérifier mais nous avons cependant démontré une absence de transfert entre les  $nps - Si$  et les silicates d' $Er$ .

Concernant les nanoparticules de  $Si$  formées, nous pouvons supposer que seules participent à la luminescence les nanoparticules de  $Si$  isolées dans la matrice. En effet, les résultats obtenus sur le dopage  $Ce$  et  $Er$  montrent que l'interface  $Si$ -silicate des particules de type "snowman" piège l'exciton et détruit la luminescence des nanoparticules de  $Si$ . Ce point reste à confirmer et il faudrait voir l'impact de cette configuration par

## Chapitre 4. Caractérisation structurale et optique des couches minces $SiO_x$ dopées $Er$

---

rapport à la formation des nanoparticules de silicates isolées.

Nous avons également pu mettre en évidence que l'évolution de la nanostructure est complexe. Premièrement, elle semble guidée par l'homogénéité ou non du dépôt ; à la fois sur les atomes de  $Si$  en excès mais également sur celle du dopant. De fortes inhomogénéités dès le dépôt favorisent une formation plus rapide des silicates (à recuit équivalent). Ceci est d'autant plus vrai que l'excès de  $Si$  et la concentration de dopant sont élevés. À noter qu'il reste toujours  $\sim 5 \times 10^{20}$  à  $10 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$  de dopant en solution. Ces paramètres sont essentiels pour déterminer la structure finale attendue.

Finalement, nous pouvons nous interroger sur l'évolution de la structure pour des recuits plus longs ou pour des concentrations de dopant plus élevées. En effet, comme nous l'avons vu sur le dopage  $Ce$ , avec l'effet de la concentration, différentes phases peuvent se former ( $Ce_2Si_2O_7$  ou  $Ce_{4.667}(SiO_4)_3O$ ) traduisant un appauvrissement progressif en  $Si$  dans le silicate. Y-aura t-il formation de phases non observées dans ce travail telles que  $Ce_2SiO_5$  ou  $Er_2SiO_5$  et quel sera leur impact sur la luminescence prometteuse observée ? Le système continuera t-il à évoluer jusqu'à une séparation totale en silice,  $nps - Si$  et oxyde de  $TR$  qui semble être la phase thermodynamiquement la plus stable et qui conduirait probablement à une perte de la PL des ions  $TR$ . Toutes ces questions restent ouvertes.

## 4.5 Conclusion

L'influence de l'excès de  $Si$ , de la concentration en  $Er$  et de la température de recuit sur la structure à l'échelle nanométrique et les propriétés optiques des échantillons  $SiO_x$  dopés  $Er$  déposés par pulvérisation cathodique magnétron a fait l'objet d'une analyse détaillée. Des inhomogénéités dans la répartition des atomes de  $Si$  et d' $Er$  peuvent apparaître dès de faible excès de  $Si$  introduit ( $\sim 8 - 10\%$ ) et influent déjà sur la luminescence à l'état non recuit. Puis, après avoir étudié la nanostructure pour plusieurs températures de recuit, nous avons démontré que la nanostructure et le mécanisme de diffusion dans ce système est très similaire à celui observé dans le cas du dopage au  $Ce$  (cf. chapitre 3). Ce résultat a mis en évidence un comportement identique pour deux terres rares différentes dans la silice enrichie en  $Si$ . De plus, nous avons observé à haute température, la formation de zones riches en  $Er$  qui peuvent s'orienter vers une phase silicate d' $Er$  de stoechiométrie  $Er_2Si_2O_7$  selon l'excès de  $Si$  et la concentration d' $Er$ . La chimie des particules d' $Er$  ainsi formées étant en partie contrôlée par la composition initiale et donc par l'homogénéité ou non du dépôt.

D'autre part, la structure à l'échelle nanométrique observée a été corrélée aux propriétés optiques analysées par photoluminescence. Nous avons pu expliquer l'émission des ions  $Er^{3+}$  pour les échantillons non recuit, ainsi que sa perte à haute température par la formation de précipités riches en  $Er$ . Ceci a été attribué à la perte de transfert d'énergie entre les nanoparticules de  $Si$  et les ions  $Er$ . La phase de silicate d'erbium formée est bien connue pour être luminescente, cependant, aucune émission n'a été observée sous excitation indirecte.

Enfin, nous avons montré que l'évolution de la nanostructure dans ce système est très complexe et elle est fortement liée à l'état initial obtenu pendant le dépôt des couches.



# Interprétation thermodynamique de la morphologie de nanoparticules de type "snowman"

---

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les nanoparticules de  $Si$  et les nanoparticules de silicates de terres rares ont une morphologie de type "snowman". Cette nanostructure, bien connue dans la littérature, est généralement obtenue par des synthèses chimiques [162, 163, 169]. Dans notre cas, nous avons démontré leur formation dans des couches minces  $SiO_x$  dopées aux terres rares (TR) par une séparation de phase, à l'état solide, à l'échelle nanométrique entre le  $Si$  et la phase de disilicate de terre rare, suite à une éjection progressive du  $Si$  des agrégats de  $Si - O - TR$ . Cependant, une question se pose sur l'origine de la formation d'une telle morphologie et non pas d'une nanostructure cœur-coquille (core-shell) comme nous pouvons l'observer généralement dans certains systèmes [170, 171]. En effet, selon l'hypothèse que le  $Si$  se retrouve éjecté de manière isotrope à la surface des agrégats  $Si - O - TR$ , nous aurions pu nous attendre à la formation progressive d'une coquille de  $Si$  autour de la particule de silicate de  $TR$  (voir représentation schématique de la figure 5.1).

Dans ce chapitre, nous allons proposer une interprétation thermodynamique de la formation de cette morphologie afin de comprendre quels paramètres physiques peuvent en être responsables. Dans un premier temps, nous allons rappeler quelques généralités sur la famille des particules Janus, à laquelle le type "snowman" est une sous-famille. Puis, nous présenterons un modèle, que nous avons développé, basé sur l'énergie de surface afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de formation de telles

nanostructures.

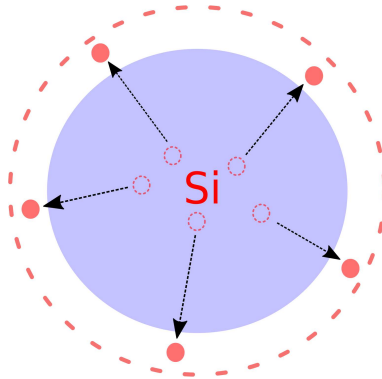


FIGURE 5.1 – Représentation schématique de l'éjection de Si (rouge) des agrégats Si–O–TR (bleu).

### 5.1 Généralités sur les particules Janus

Le terme Janus fait allusion au Dieu des portes de la mythologie romaine. Il est représenté par une tête ayant deux visages opposés. Par analogie, le terme Janus désigne des particules dissymétriques comportant deux (ou plusieurs) faces aux propriétés différentes [172]. Un intérêt tout particulier a été porté aux particules Janus pour leurs propriétés particulières et leurs applications (auto-assemblage, dispositifs optiques, électronique ...) [173, 174], découlant directement de la nature biphasée de ces objets.

Dans la littérature, les particules Janus sont divisées d'un point de vue chimique en trois catégories : inorganiques, polymériques et inorganiques-polymériques [175]. Par ailleurs, différentes morphologies peuvent être obtenues. La figure 5.2 présente la variété de formes des particules Janus. On retrouve par exemple des sphères biphasées ou l'association de deux ou plusieurs sphères de nature chimique différente, voire même des structures encore beaucoup plus complexes. L'obtention d'une morphologie particulière est fortement corrélée à la technique et aux paramètres d'élaboration. Les méthodes de fabrication des particules Janus sont larges et assez vastes et sont généralement basées sur des synthèses chimiques [174].

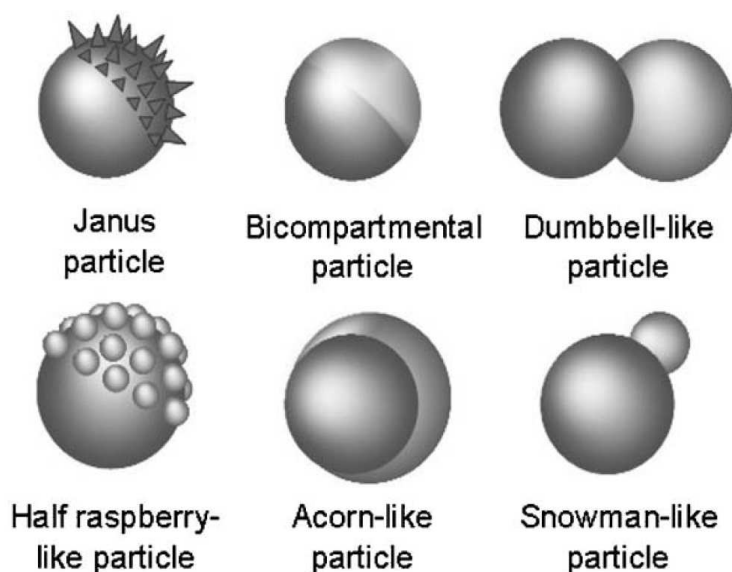


FIGURE 5.2 – Exemples de différentes morphologies de particules Janus. Tiré de [174].

Intéressons-nous désormais aux particules Janus inorganiques, caractéristiques de nos échantillons. Celles-ci peuvent être composées d'une seule phase inorganique avec deux compositions chimiques différentes sur chaque hémisphère ou de deux (ou plusieurs) phases distinctes. Les interactions interfaciales à travers l'interface de ces différents matériaux inorganiques peuvent induire des propriétés magnétiques, optiques, optoélectroniques, électriques, semi-conductrices ou catalytiques remarquables [175].

La figure 5.3 présente des exemples de particules Janus obtenus en microscopie électronique en transmission. Des particules de type "snowman" ont été obtenues sur les systèmes  $Au-SiO_2$  (figure 5.3.a.) [176],  $Ag-SiO_2$  (figure 5.3.b) [177] ou même  $Au-Fe_3O_4$  (figure 5.3.c.) [178].

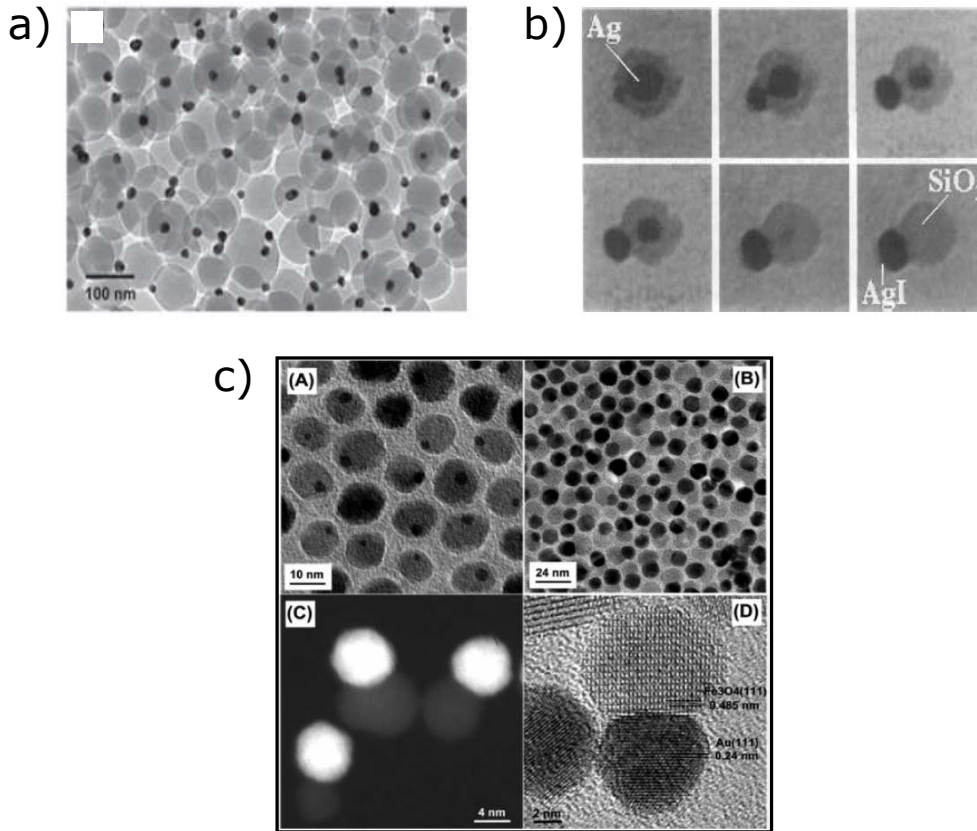


FIGURE 5.3 – a) Images en microscopie électronique en transmission (MET) des particules Janus type "snowman" sur les systèmes : a)  $\text{Au} - \text{SiO}_2$  ( $d_{\text{Au}} = 17 \text{ nm}$  et  $d_{\text{SiO}_2} = 80 \text{ nm}$ ) [176], b)  $\text{Ag} - \text{SiO}_2$  après réaction avec de l'iode [177] et c)  $\text{Au} - \text{Fe}_3\text{O}_4$  [178].

Les particules Janus présentent des applications dans plusieurs domaines. Les particules comportant des composants magnétiques montrent d'excellentes réponses magnétiques, ce qui est très avantageux pour la délivrance de médicaments, l'imagerie biologique, les tests immunologiques, les capteurs biologiques et la manipulation à distance de dispositifs [175]. Certains types de nanoparticules métalliques présentent des résonances plasmon de surface qui dépendent de leur dimension et qui absorbent les radiations dans la région visible du spectre. Cette propriété permet d'envisager de modifier leur morphologie pour manipuler cette résonance plasmon [179, 180]. Les particules Janus incorporant des espèces optiquement actives comme l'or sont potentiellement intéressantes pour de nombreuses applications [181]. Par exemple, McConnel *et al.* ont synthétisé des particules Janus  $\text{SiO}_2 - \text{Au}$  qui présentent un déplacement vers le rouge ( $673 \text{ nm}$ ) de la

## 5.1. Généralités sur les particules Janus

résonance plasmon relative aux nanoparticules d'or dont la réponse optique initiale en solution est à  $520\text{ nm}$  [182] (figure 5.4). De plus, les figures 5.4 A, B et C représentent des images en microscope électronique à balayage (MEB) de particules d'or de  $15\text{ nm}$  assemblées sur la surface de sphères de silice de diamètres respectifs de  $106\text{ nm}$ ,  $230\text{ nm}$  et  $460\text{ nm}$ . Les nanoparticules d'or sur des particules de silice de  $230\text{ nm}$  et  $460\text{ nm}$  donnent lieu à des films de couleurs bleus tandis que celles de  $106\text{ nm}$  apparaissent rouge. Ceci montre bien que la réponse diffère en fonction de la taille de la partie silice des particules Janus (cf. figure 5.4).

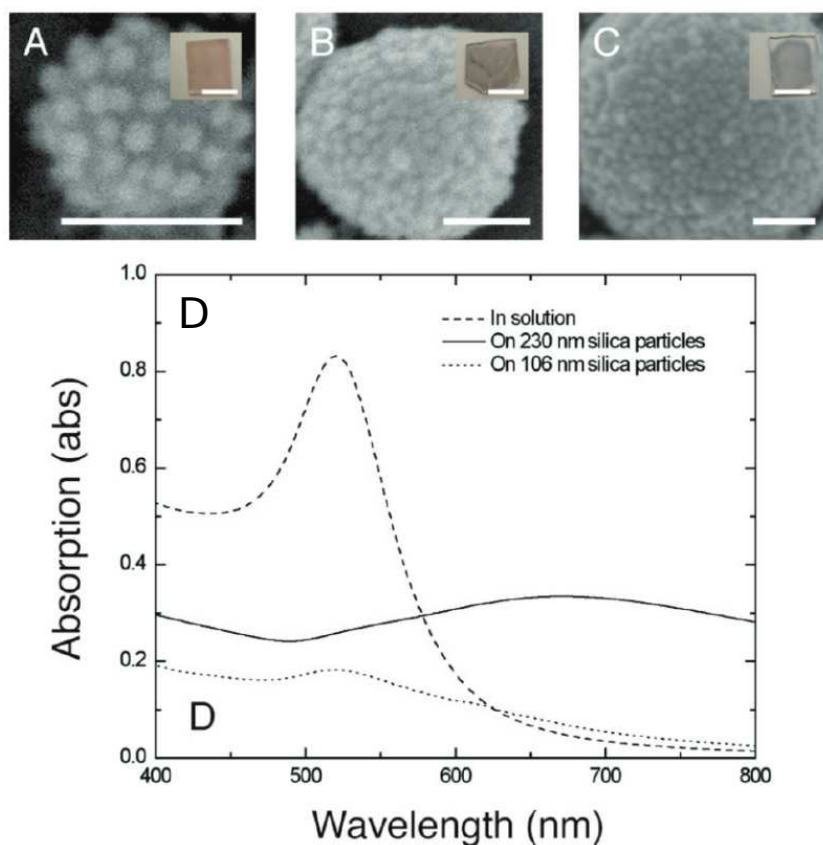


FIGURE 5.4 – Images en microscope électronique à balayage (MEB) de particules d'or de  $15\text{ nm}$  assemblées sur des surfaces de (A)  $106\text{ nm}$ , (B)  $230\text{ nm}$  et (C)  $460\text{ nm}$  de particules de silice. Barre d'échelles :  $100\text{ nm}$  pour les images MEB et  $1\text{ cm}$  pour les images optiques. (D) spectre d'absorption UV-visible des nanoparticules d'or de  $15\text{ nm}$  en solution, assemblées en réseau sur des particules de silice de diamètres  $230\text{ nm}$  et  $106\text{ nm}$  [182].

Dans cette partie, nous avons présenté les particules Janus à laquelle appartiennent

## Chapitre 5. Interprétation thermodynamique de la morphologie de nanoparticules de type "snowman"

---

les nanoparticules "snowman" que nous avons obtenu dans des couches minces  $SiO_x$  dopées au  $Ce$  et à l' $Er$  après recuit à haute température. Dans notre cas, la formation de telles particules apparaît indépendamment de notre volonté. Il s'agit d'ailleurs de la première observation de ce type de particules après décomposition en phase solide dans des couches minces. Dans ce qui suit, nous allons présenter un modèle que nous avons développé afin de mieux comprendre la formation de telles nanostructures.

### 5.2 Stabilité de la morphologie "snowman"

Afin de rendre compte de nos observations précédentes (cf. chapitre 3 et 4) sur la morphologie "snowman" observée à l'issue de la séparation de phase à l'échelle nanométrique entre le silicium et le silicate de terre rare dans des couches minces  $SiO_x$  dopées aux TR, nous proposons de justifier cette configuration morphologique par un modèle thermodynamique. Notre modèle repose sur la minimisation de l'énergie de surface entre une configuration cœur-coquille et celle de type "snowman".

#### 5.2.1 Énergie surfacique de la configuration "snowman"

La figure 5.5 est une représentation géométrique de la morphologie "snowman" (SM). Sur ce schéma, nous appelons par les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\beta'$ , respectivement, la matrice  $SiO_2$ , la nanoparticule de silicium et la phase silicate de terre rare  $TR_2Si_2O_7$ . D'une manière générale, l'énergie de surface  $G$  d'une telle configuration s'exprime comme la somme des aires de chaque interface, pondérées par leur tension de surface respective :

$$G = \sum \gamma_{ij} A_{ij} \quad (5.1)$$

$\gamma_{ij}$  représente la tension superficielle et  $A_{ij}$  l'aire de la surface entre la phase  $i$  et la phase  $j$ . L'énergie de surface est exprimée en  $J/m^2$ .

## 5.2. Stabilité de la morphologie "snowman"

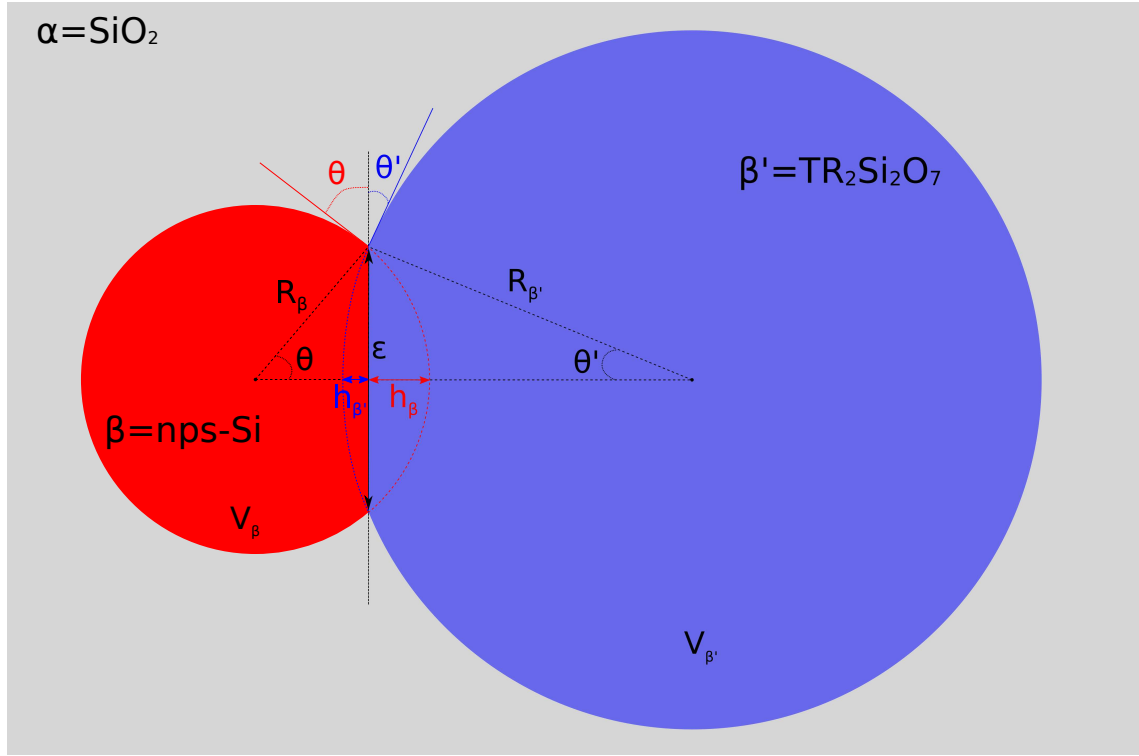


FIGURE 5.5 – Représentation géométrique de la morphologie "snowman".

Ainsi, l'énergie libre de surface de la configuration "snowman",  $G_{SM}$ , qui contient trois interfaces distinctes (figure 5.5), est exprimée par :

$$G_{SM} = \gamma_{\alpha,\beta} A_{\alpha,\beta} + \gamma_{\alpha,\beta'} A_{\alpha,\beta'} + \gamma_{\beta,\beta'} A_{\beta,\beta'} \quad (5.2)$$

$A_{\alpha,\beta}$ ,  $A_{\alpha,\beta'}$  et  $A_{\beta,\beta'}$  sont respectivement l'aire de la sphère tronquée entre la nanoparticule de  $Si$  ( $\beta$ ) et la matrice  $SiO_2$  ( $\alpha$ ), l'aire de la sphère tronquée entre la nanoparticule  $TR_2Si_2O_7$  ( $\beta'$ ) et la matrice  $SiO_2$  ( $\alpha$ ) et la surface de contact entre la nanoparticule de  $Si$  ( $\beta$ ) et celle de  $TR_2Si_2O_7$  ( $\beta'$ ) que nous supposons comme étant un disque. Dans ce modèle, les paramètres variables sont  $R_\beta$ ,  $R_{\beta'}$  et  $\varepsilon$  définis respectivement comme étant le rayon de la phase  $\beta$ , le rayon de la phase  $\beta'$  et le diamètre du disque séparant les deux sphères  $\beta$  et  $\beta'$ , en faisant l'hypothèse qu'il n'existe aucune pénétration entre les deux particules. La connaissance de ces paramètres fixe alors les valeurs des angles de contact ( $\theta$  et  $\theta'$ ) des deux particules  $\beta$  et  $\beta'$  tel qu'illustré sur la figure 5.5.

## Chapitre 5. Interprétation thermodynamique de la morphologie de nanoparticules de type "snowman"

---

La surface  $A_{\alpha,\beta}$  est égale à la différence entre l'aire de la sphère  $\beta$  ( $4\pi R_\beta^2$ ) et l'aire de la calotte sphérique de  $\beta$  dans  $\beta'$  ( $2\pi R_\beta h_\beta$ ) :

$$A_{\alpha,\beta} = 4\pi R_\beta^2 - 2\pi R_\beta h_\beta \quad (5.3)$$

avec  $h_\beta$  la hauteur de la calotte en excès dans la sphère  $\beta'$  qui peut s'exprimer par :

$$h_\beta = R_\beta - \sqrt{R_\beta^2 - \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2} \quad (5.4)$$

Le diamètre  $\varepsilon$  du disque vaut :  $\varepsilon = 2R_\beta \sin(\theta) = 2R_{\beta'} \sin(\theta')$ , ainsi  $h_\beta$  peut encore s'écrire :

$$h_\beta = R_\beta [1 - \cos(\theta)] \quad (5.5)$$

puis en remplaçant dans l'équation 5.3, l'expression de la surface  $A_{\alpha,\beta}$ , en fonction du rayon  $R_\beta$  et de l'angle  $\theta$ , est donnée par :

$$A_{\alpha,\beta} = 2\pi R_\beta^2 [1 + \cos(\theta)] \quad (5.6)$$

Par analogie, la surface ( $A_{\alpha,\beta'}$ ) entre les phases  $\alpha$  et  $\beta'$  est donnée par la relation :

$$A_{\alpha,\beta'} = 2\pi R_{\beta'}^2 [1 + \cos(\theta')] \quad (5.7)$$

D'autre part, l'aire du disque séparant les deux nanoparticules sphériques ( $A_{\beta,\beta'}$ ) est :

$$A_{\beta,\beta'} = \pi \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 = \pi R_\beta^2 \sin^2(\theta) = \pi R_{\beta'}^2 \sin^2(\theta') \quad (5.8)$$

Finalement, l'énergie libre de surface de la morphologie "snowman" ( $G_{SM}$ ) est donnée par la relation :

$$G_{SM} = 2\pi R_\beta^2 [1 + \cos(\theta)] \gamma_{\alpha,\beta} + 2\pi R_{\beta'}^2 [1 + \cos(\theta')] \gamma_{\alpha,\beta'} + \pi R_\beta^2 \sin^2(\theta) \gamma_{\beta,\beta'} \quad (5.9)$$

### 5.2.2 Énergie surfacique de la configuration cœur-coquille

La figure 5.6 est une représentation géométrique de la configuration cœur-coquille. Afin de pouvoir comparer les deux morphologies, nous avons considéré la conservation de la matière des phases  $\beta$  et  $\beta'$  ( $V_\beta = V_{\beta'}$ ). Nous appelons  $e$  l'épaisseur de la coquille formée par la phase  $\beta$  autour de la particule  $\beta'$ . L'énergie libre de surface ( $G_{CC}$ ) de la morphologie cœur-coquille est donnée par :

$$G_{CC} = A_{\alpha,\beta}\gamma_{\alpha,\beta} + A_{\beta,\beta'}\gamma_{\beta,\beta'} \quad (5.10)$$

$$= 4\pi(r_{\beta'} + e)^2\gamma_{\alpha,\beta} + 4\pi r_{\beta'}^2\gamma_{\beta,\beta'} \quad (5.11)$$

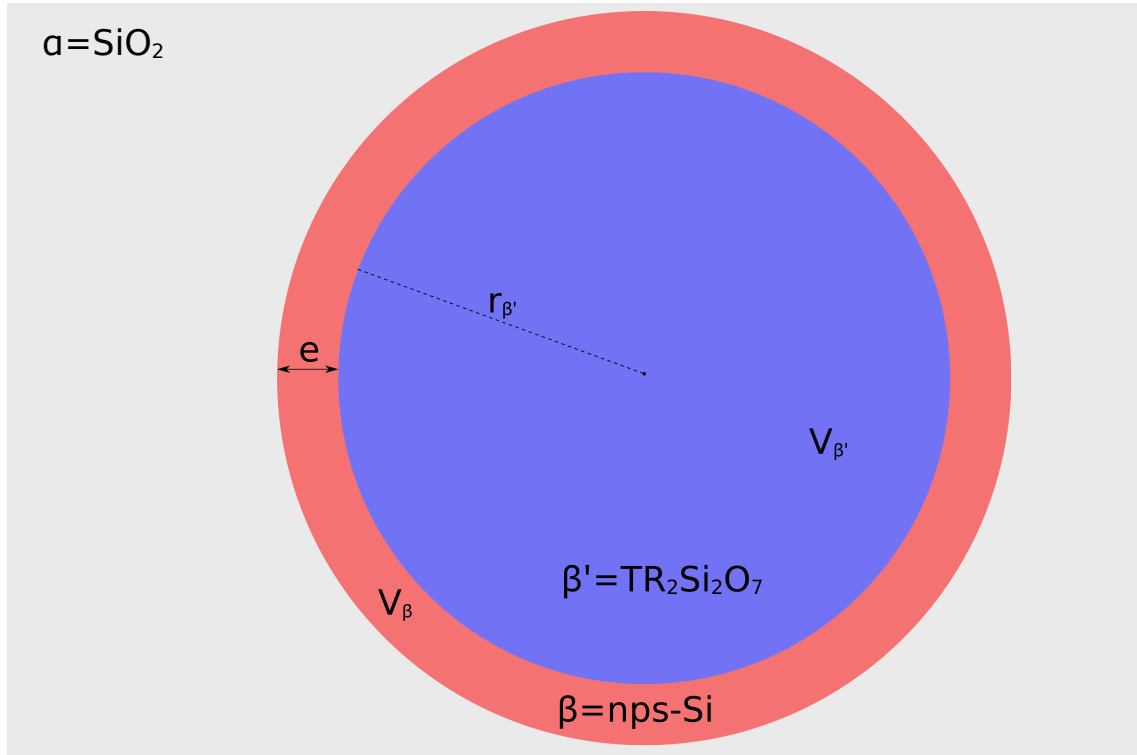


FIGURE 5.6 – Représentation géométrique de la morphologie cœur-coquille.

où  $r_{\beta'}$  correspond au nouveau rayon de la particule  $\beta'$  en raison de la conservation du volume entre les deux morphologies (de la sphère tronquée en "snowman" à la sphère

## Chapitre 5. Interprétation thermodynamique de la morphologie de nanoparticules de type "snowman"

---

pleine en cœur-coquille).  $r_{\beta'}$  peut être obtenu par l'équation :

$$r_{\beta'} = \left( \frac{R_{\beta'}^3}{4} [2 + 3 \cos(\theta') - \cos^3(\theta')] \right)^{1/3} \quad (5.12)$$

et l'épaisseur  $e$  de la coquille de la phase  $\beta$  s'exprime selon :

$$e = \left( \frac{R_{\beta}^3}{4} [2 + 3 \cos(\theta) - \cos^3(\theta)] + r_{\beta'}^3 \right)^{1/3} - r_{\beta'} \quad (5.13)$$

Ainsi, en remplaçant les équations 5.12 et 5.13 dans 5.11, l'énergie libre de surface de la morphologie cœur-coquille est donnée par :

$$\begin{aligned} G_{CC} = 4\pi \left( \frac{R_{\beta}^3}{4} [2 + 3 \cos(\theta) - \cos^3(\theta)] + \frac{R_{\beta'}^3}{4} [2 + 3 \cos(\theta') - \cos^3(\theta')] \right)^{2/3} \gamma_{\alpha,\beta} \\ + 4\pi \left( \frac{R_{\beta'}^3}{4} [2 + 3 \cos(\theta') - \cos^3(\theta')] \right)^{2/3} \gamma_{\beta,\beta'} \end{aligned} \quad (5.14)$$

Bien sur, dans la morphologie coeur-coquille, l'interaction  $\alpha - \beta'$  (entre la silice et le silicate) n'existe pas, contrairement à la configuration "snowman".

### 5.2.3 Diagramme des morphologies

Expérimentalement, nous avons observé dans notre système que les nanoparticules de  $Si$  et celles de silicates de terres rares forment une morphologie "snowman". Celle-ci résulte principalement de la minimisation de l'énergie de surface. En effet, des calculs similaires ont déjà démontré l'effet prépondérant de l'énergie de surface sur la morphologie des particules biphasées [183–185]. Nous allons donc chercher les conditions où il est énergétiquement plus favorable au système de former une morphologie "snowman" plutôt qu'une cœur-coquille ou que des particules isolées. Nous ne considérons ici que l'énergie de surface et nous négligeons toutes autres contributions énergétiques (élastique, cristallographique,...). Nous allons donc chercher la condition pour laquelle :

$$\Delta G = G_{SM} - G_{CC} < 0 \quad (5.15)$$

## 5.2. Stabilité de la morphologie "snowman"

La valeur de la tension superficielle entre un cristal de silicium et une matrice de silice amorphe a été calculée par Djurabekova *et al.* [186]. Ces auteurs montrent qu'elle est égale à environ  $1,4 \text{ J.m}^{-2}$ . Le même ordre de grandeur ( $1,5 \text{ J.m}^{-2}$ ) a également été trouvé dans les travaux de P. Kroll et H. J. Schulte [187]. En revanche, concernant les tensions superficielles  $SiO_2-TR_2Si_2O_7$  ( $\gamma_{\alpha,\beta'}$ ) et  $Si-TR_2Si_2O_7$  ( $\gamma_{\beta,\beta'}$ ), leurs valeurs sont inconnues dans la littérature. En effet, à notre connaissance, il n'existe pas de valeurs des tensions superficielles des silicates de terres rares avec d'autres matériaux, en particulier  $Si$  et  $SiO_2$  dans notre cas.

En introduisant les équations 5.9 et 5.14 dans l'équation 5.15, la condition énergétique  $\Delta G < 0$  conduit à la relation suivante entre les valeurs des tensions de surface :

$$\gamma_{\alpha,\beta'} < \left( -\frac{K_{\alpha,\beta}}{K_{\alpha,\beta'}} \right) \gamma_{\alpha,\beta} + \left( -\frac{K_{\beta,\beta'}}{K_{\alpha,\beta'}} \right) \gamma_{\beta,\beta'} \quad (5.16)$$

Les préfacteurs  $K_{i,j}$  des  $\gamma_{i,j}$  sont fonctions de  $R_\beta$ ,  $R_{\beta'}$  et  $\varepsilon$  (ou  $\theta$  et  $\theta'$ ) et sont donnés par :

$$K_{\alpha,\beta} = -4\pi \left( \frac{R_\beta^3}{4} [2 + 3\cos(\theta) - \cos^3(\theta)] + \frac{R_{\beta'}^3}{4} [2 + 3\cos(\theta') - \cos^3(\theta')] \right)^{2/3} + 2\pi R_\beta^2 [1 + \cos(\theta)] \quad (5.17)$$

$$K_{\alpha,\beta'} = 2\pi R_{\beta'}^2 [1 + \cos(\theta')] \quad (5.18)$$

$$K_{\beta,\beta'} = \pi R_\beta^2 \sin^2(\theta) - 4\pi \left( \frac{R_{\beta'}^3}{4} [2 + 3\cos(\theta') - \cos^3(\theta')] \right)^{2/3} \quad (5.19)$$

Par une étude des  $K_{i,j}$  en fonction des valeurs physiques possibles de  $\theta$  et  $\theta'$  (ou  $\varepsilon$ ), il est possible de montrer que  $\forall R_\beta, R_{\beta'} \text{ et } \varepsilon \in [0, R_\beta]$  :

- $K_{\alpha,\beta} < 0$
- $K_{\beta,\beta'} < 0$
- $K_{\alpha,\beta'} > 0$

Remarquons que nous avons considéré jusqu'à maintenant que les nanoparticules présentaient une configuration cœur-coquille ou "snowman". Or, on pourrait envisager qu'il soit énergétiquement plus favorable de former deux particules totalement séparées.

## Chapitre 5. Interprétation thermodynamique de la morphologie de nanoparticules de type "snowman"

Cette configuration se retrouve lorsque la condition suivante est respectée [183] :

$$\gamma_{\alpha,\beta'} < \gamma_{\beta,\beta'} - \gamma_{\alpha,\beta} \quad (5.20)$$

La figure 5.7 représente les domaines de stabilité des trois configurations énoncées précédemment. Les zones cœur-coquille-"snowman" sont séparées par la droite (D) d'équation :

$$(D) : \gamma_{\alpha,\beta'} = \gamma_{\alpha,\beta} \left( -\frac{K_{\alpha,\beta}}{K_{\alpha,\beta'}} \right) + \left( -\frac{K_{\beta,\beta'}}{K_{\alpha,\beta'}} \right) \gamma_{\beta,\beta'} \quad (5.21)$$

et celles du "snowman"-isolées par la droite (D') :

$$(D') : \gamma_{\alpha,\beta'} = \gamma_{\beta,\beta'} - \gamma_{\alpha,\beta} \quad (5.22)$$

Ainsi, il est possible d'obtenir les gammes de  $\gamma_{ij}$  où il est énergétiquement plus favorable au système d'être dans une morphologie "snowman", cœur-coquille ou isolée.

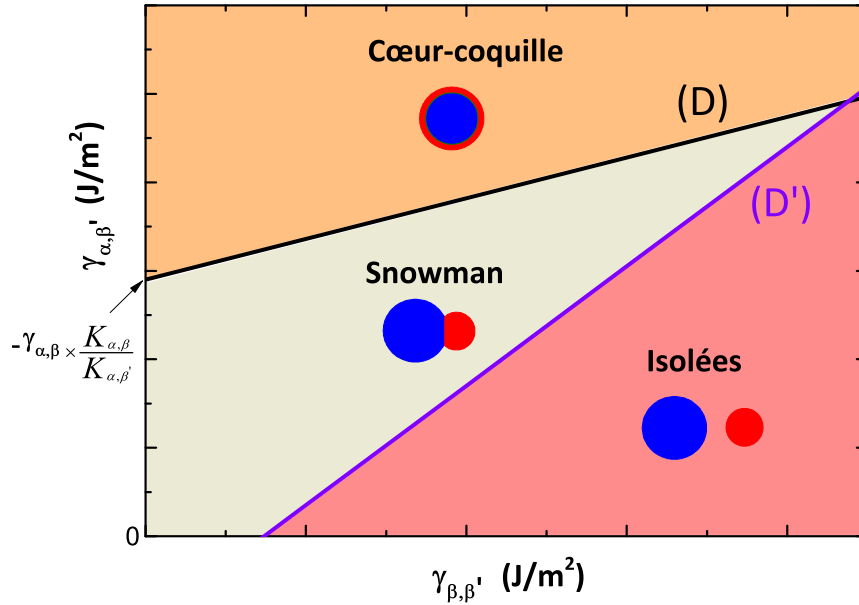


FIGURE 5.7 – Diagramme des morphologies en fonction de  $\gamma_{\alpha,\beta'}$  et  $\gamma_{\beta,\beta'}$ .

## 5.2. Stabilité de la morphologie "snowman"

---

À l'aide de ce modèle simple, développé précédemment, nous pouvons conclure que l'évolution de nos nanoparticules selon une configuration "snowman", plutôt qu'une structure cœur-coquille ou isolée, peut s'expliquer par les valeurs des tensions de surface entre  $Si - SiO_2$ ,  $Si - TR_2Si_2O_7$  et  $TR_2Si_2O_7 - SiO_2$ . En effet, les valeurs des  $\gamma_{i,j}$  sont certes inconnues mais il existe bien un certain domaine qui permet de minimiser l'énergie de surface du système et donc d'obtenir la configuration "snowman".

En pratique, les valeurs de rayon de  $Si$  ( $R_\beta$ ) et de silicate ( $R_{\beta'}$ ) peuvent être estimés par les analyses que nous avons faites en microscopie électronique en transmission (MET) et en sonde atomique tomographique (SAT). Cependant, à cause de la projection 2D du MET et l'effet du grandissement local de la SAT, il est difficile d'obtenir une valeur précise du diamètre  $\varepsilon$  du disque séparant les particules. D'après la figure 5.5, nous pouvons cependant affirmer que la valeur maximale que  $\varepsilon$  peut prendre est égale au diamètre des nanoparticules de  $Si$  (nous avons toujours observé que  $R_{Si} < R_{TR_2Si_2O_7}$ ). En exploitant l'image EFTEM (cf. chapitre 3 figure 3.13), nous avons mesuré des valeurs de  $R_{Si}$  et  $R_{Ce_2Si_2O_7}$ . La figure 5.8 représente les diagrammes de stabilité morphologique avec les droites ( $D$ ) et ( $D'$ ), obtenus pour (a)  $R_\beta = 2 \text{ nm}$  et  $R_{\beta'} = 3,5 \text{ nm}$  et (b)  $R_\beta = 1,7 \text{ nm}$  et  $R_{\beta'} = 2,5 \text{ nm}$ . Ceci a été fait à chaque fois pour deux valeurs de  $\varepsilon$  correspondant aux cas extrêmes physiquement possibles ( $0,1$  et  $R_{Si} \text{ nm}$ ) et une valeur intermédiaire avec  $\gamma_{\alpha,\beta} = 1,5 \text{ J.m}^{-2}$ . Nous remarquons que l'influence de la valeur de  $\varepsilon$  est faiblement significative. Pour les valeurs d' $\varepsilon$  présentées, la limite coeur-coquille/"snowman" ne varie que de  $\pm 0.25 \text{ J.m}^{-2}$  dans le cas (a) et de  $\pm 0.35 \text{ J.m}^{-2}$  dans le cas (b).

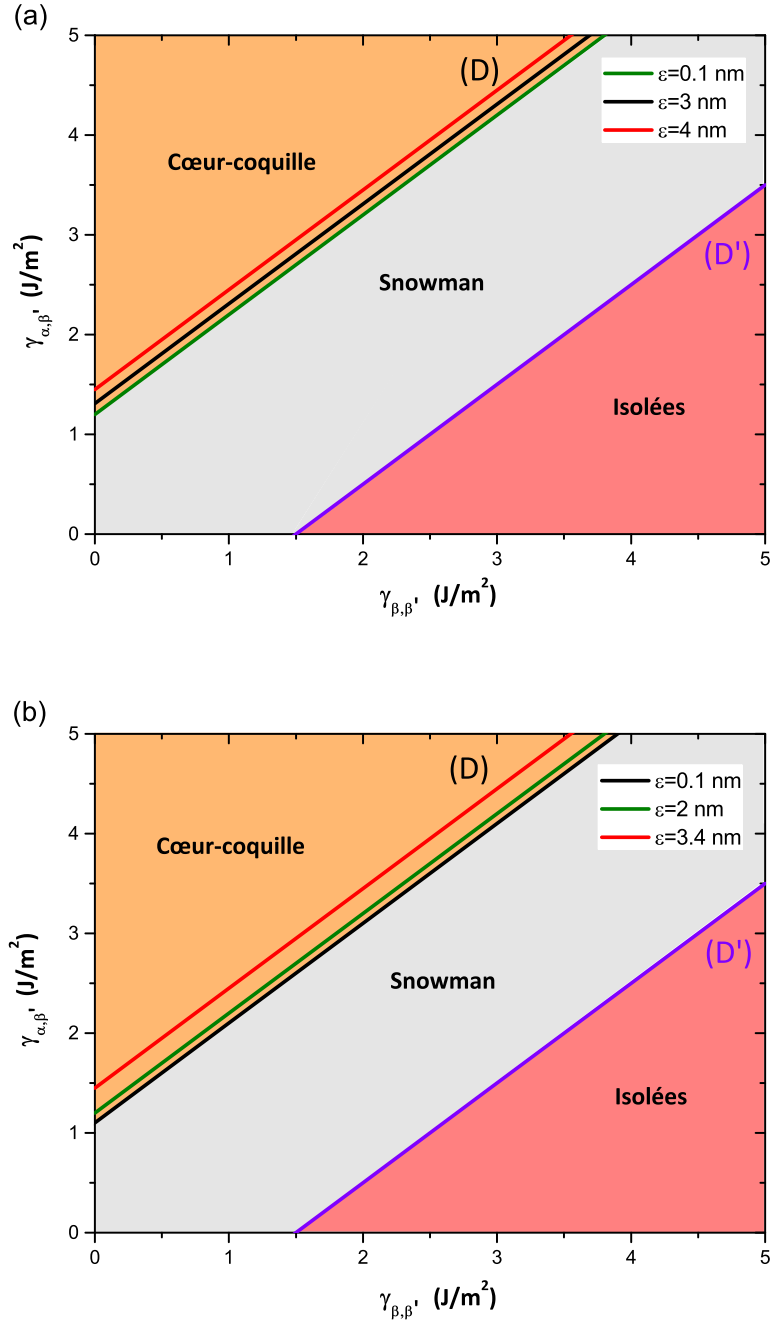


FIGURE 5.8 – Diagrammes de stabilité morphologique pour plusieurs valeurs de  $\epsilon$ . (a) pour  $R_\beta = 2$  nm et  $R_{\beta'} = 3,5$  nm et (b)  $R_\beta = 1,7$  nm et  $R_{\beta'} = 2,5$  nm.

## 5.2. Stabilité de la morphologie "snowman"

D'autre part, pour les deux cas étudiés, les deux droites (D) et (D') sont à chaque fois parallèles (avec une pente qui vaut 1). En effet, la pente de la droite (D) ( $-\frac{K_{\beta,\beta'}}{K_{\alpha,\beta'}}$ ) peut être exprimée par :

$$-\frac{K_{\beta,\beta'}}{K_{\alpha,\beta'}} = \frac{4 \left( \frac{2+3\cos(\theta')-\cos^3(\theta')}{4} \right)^{2/3} - \sin^2(\theta')}{2(1 + \cos(\theta'))} \quad (5.23)$$

En traçant sur la figure 5.9 cette pente en fonction de  $\theta'$  ( $\theta' \in [0, 90^\circ]$ ), nous remarquons qu'elle reste égale à  $\simeq 1$  jusqu'à une valeur de  $\theta'$  égale à  $50^\circ$  puis diminue. Cependant, au vue des configurations observées dans notre système, nous remarquons toujours que  $\theta' < 50^\circ$ .

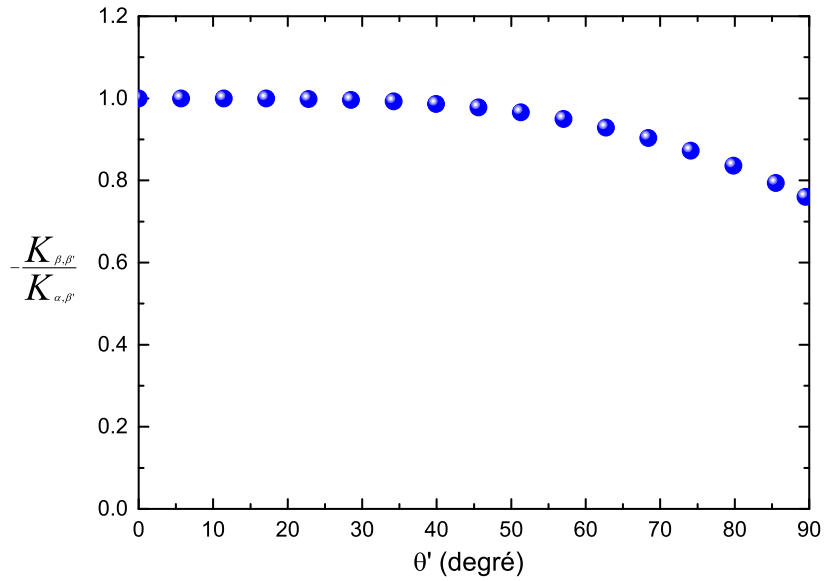


FIGURE 5.9 – Variation de la pente de la droite (D) en fonction de  $\theta'$ .

### 5.2.4 Estimation des valeurs des tensions de surface

La figure 5.10 représente la triple jonction formée par les vecteurs de la tension superficielle. Si nous faisons l'hypothèse que le système est à l'équilibre thermodynamique, la somme des  $\vec{\gamma}_{ij}$  doit être un vecteur nul (triple jonction de Young) [183,185,188]. Ainsi,

## Chapitre 5. Interprétation thermodynamique de la morphologie de nanoparticules de type "snowman"

en se basant sur la représentation vectorielle de la figure 5.10 ; la projection suivant l'axe  $x$  donne la relation en  $\gamma_{\alpha,\beta}$  et  $\gamma_{\alpha,\beta'}$  tel que :

$$\gamma_{\alpha,\beta} \sin(\theta) = \gamma_{\alpha,\beta'} \sin(\theta') \quad (5.24)$$

et la projection suivant l'axe  $y$  donne la relation :

$$\gamma_{\alpha,\beta} \cos(\theta) + \gamma_{\alpha,\beta'} \cos(\theta') = \gamma_{\beta,\beta'} \quad (5.25)$$

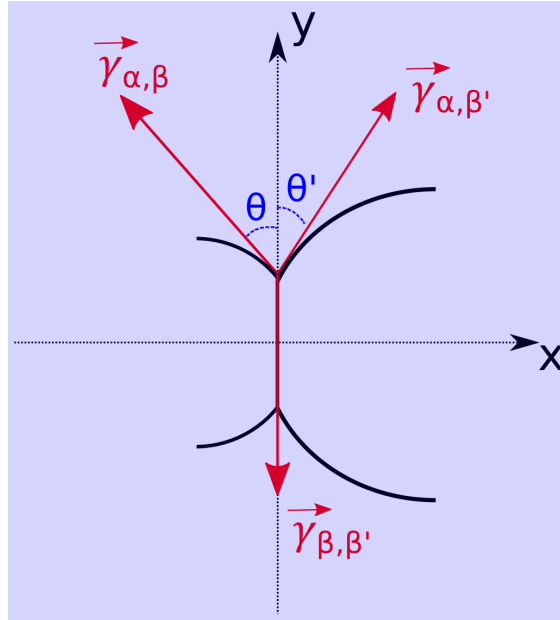


FIGURE 5.10 – Schéma de la représentation vectorielle de la tri-jonction formées par les tensions de surface  $\gamma_{\alpha,\beta}$ ,  $\gamma_{\alpha,\beta'}$  et  $\gamma_{\beta,\beta'}$ .

En sachant que  $\varepsilon = 2R_\beta \sin(\theta) = 2R_{\beta'} \sin(\theta')$ , nous obtenons finalement le couple d'équations :

$$\gamma_{\alpha,\beta'} = \frac{R_{\beta'}}{R_\beta} \times \gamma_{\alpha,\beta} \quad (5.26)$$

et

$$\gamma_{\beta,\beta'} = \left( \sqrt{1 - \frac{\varepsilon^2}{4R_\beta^2}} + \frac{R_{\beta'}}{R_\beta} \sqrt{1 - \frac{\varepsilon^2}{4R_{\beta'}^2}} \right) \times \gamma_{\alpha,\beta} \quad (5.27)$$

## 5.2. Stabilité de la morphologie "snowman"

En utilisant les valeurs précédentes de  $R_\beta = 2 \text{ nm}$  et  $R_{\beta'} = 3,5 \text{ nm}$  et  $\varepsilon = 0,1; 3$  ou  $4 \text{ nm}$ , et à partir des équations 5.26 et 5.27, nous avons pu calculer des valeurs de  $\gamma_{\alpha,\beta'}$  et  $\gamma_{\beta,\beta'}$ . Les valeurs sont regroupées dans le tableau 5.1. En mettant, ces points sur la figure 5.11 pour  $\varepsilon = 0,1; 3$  et  $4 \text{ nm}$  respectivement point vert, noir et rouge, nous remarquons qu'ils appartiennent à la région "snowman" confirmant ainsi la morphologie observée dans notre système. Seul le point  $A_1$  appartient à la droite (D') (frontière entre la morphologie "snowman" et celle isolée). Ce point correspond à un cas extrême où le point de contact entre les deux particules est faible ( $\varepsilon = 0,1 \text{ nm}$ ).

TABLE 5.1 – Valeurs des tensions de surface  $\gamma_{\alpha,\beta'}$  et  $\gamma_{\beta,\beta'}$  estimées par la relation de Young pour  $R_\beta = 2 \text{ nm}$ ,  $R_{\beta'} = 3,5 \text{ nm}$  et pour différentes valeurs de  $\varepsilon$ .

	$\varepsilon$ en nm	$\gamma_{\alpha,\beta'}$ en $J.m^{-2}$	$\gamma_{\beta,\beta'}$ en $J.m^{-2}$
$A_1$	0.1	2.6	4.1
$A_2$	3	2.6	3.4
$A_3$	4	2.6	2.2

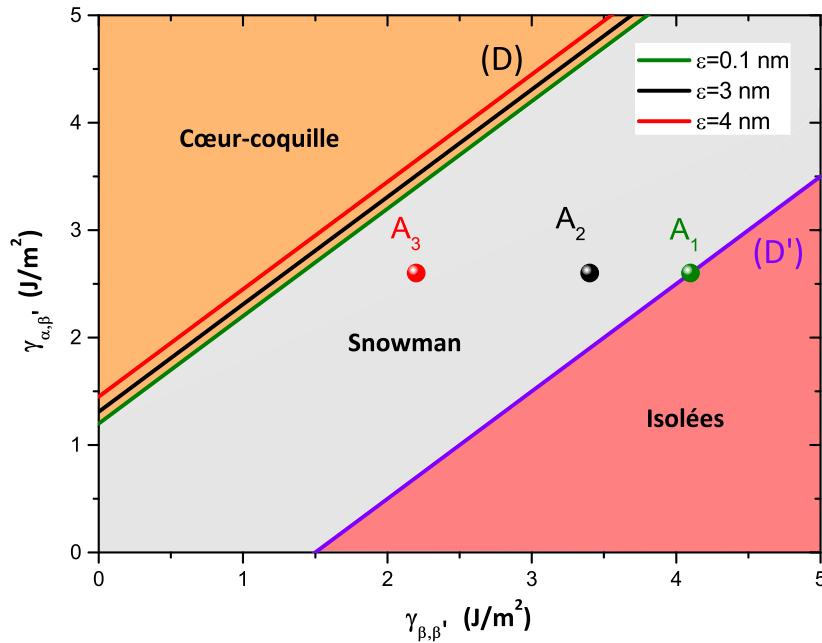


FIGURE 5.11 – Diagramme de stabilité morphologique pour  $R_\beta = 2 \text{ nm}$ ,  $R_{\beta'} = 3,5 \text{ nm}$  et pour différentes valeurs de  $\varepsilon$ .  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  représentent les valeurs mesurées des tensions de surface.

## Chapitre 5. Interprétation thermodynamique de la morphologie de nanoparticules de type "snowman"

---

L'équation 5.26, qui permet d'accéder à  $\gamma_{\alpha,\beta'}$ , montre que le rapport des rayons de particules  $\beta$  et  $\beta'$  doit être constant puisque  $\gamma_{\alpha,\beta'}$  et  $\gamma_{\alpha,\beta}$  sont des grandeurs physiques qui ne dépendent que de la nature des phases. Nous pouvons cependant remarquer par nos observations en SAT et en MET que ceci n'est pas systématiquement vérifié conduisant ainsi à une variation de  $\gamma_{\alpha,\beta'}$  dans notre modèle. Cela peut être une indication que le système après le recuit à  $1100^\circ\text{C}$  est toujours hors équilibre. De plus, le modèle que nous présentons ici est simple, le système réel pouvant être beaucoup plus complexe. En effet, dans notre modèle nous avons fait l'hypothèse que la surface entre la nanoparticule de *Si* et celle de silicate est un disque. Or, il est plus probable que cette surface soit une calotte sphérique incluse dans le silicate ou dans le silicium. Dans leurs travaux sur la triple jonction formée par des particules sphériques, F. Wakai *et al.* [185], ont montré comme l'illustre la figure 5.12, que l'interface est dépendante des valeurs de tensions interfaciale et peut évoluer dans le temps avant d'atteindre l'équilibre. Ceci démontre bien la complexité du système. D'autre part, il a été aussi signalé qu'une contribution chimique que nous ne prenons pas en compte dans notre modèle, liée à la composition des particules, peut s'ajouter à l'énergie de surface [189]. À cela, s'ajoute aussi l'énergie élastique et l'effet de la cristallographie des particules. De même, nous avons observé que dans certains cas, fonction de la taille de la nanoparticule de silicate, deux ou plusieurs particules peuvent être observées sur la surface du silicate. Dans cette configuration plus complexe, l'équation 5.26 serait composée d'un terme supplémentaire en  $\gamma_{\beta,\beta'}$ . Finalement, comme nous l'avons mentionné dans les chapitres 3 et 4, les hétérogénéités *Si* – *O* – *TR* formées initialement ou durant le recuit vont imposer à chaque zone une quantité variable de *Si* et de *TR* qui fixera les rayons finaux des structures silicates-nanoparticules de Si.

### 5.3. Influence du rayon sur la morphologie

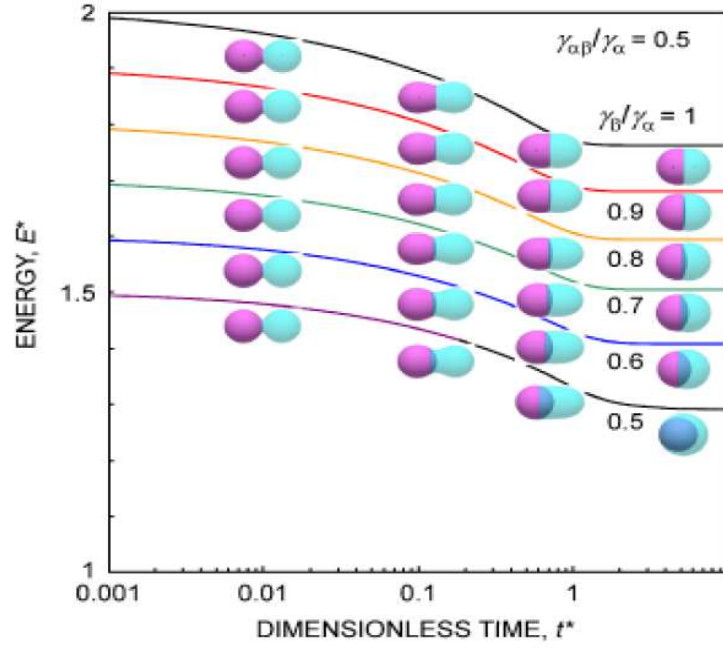


FIGURE 5.12 – Évolution de l'interface entre deux particules Janus en fonction de temps. Tiré de [185].

### 5.3 Influence du rayon sur la morphologie

Après avoir confirmé la morphologie "snowman" observée, dans cette partie nous allons étudier l'effet du rayon de la nanoparticule de  $Si$  sur le paramètre  $h_\beta$  (qui pour rappel correspond à la hauteur de la calotte en excès dans la sphère  $\beta'$ ). La figure 5.13 présente la variation de l'énergie de surface  $G_{SM}$  en fonction de  $h_\beta$  pour  $R_\beta = 1 \text{ nm}$ ,  $R_{\beta'} = 3, 5 \text{ nm}$  et les valeurs de tension de surface du point  $A_2$  (cf. tableau 5.1). Sur cette figure, nous remarquons qu'il existe une valeur  $h_{\beta min}$  pour lequel l'énergie de surface est minimale et qui doit correspondre à la configuration d'équilibre.

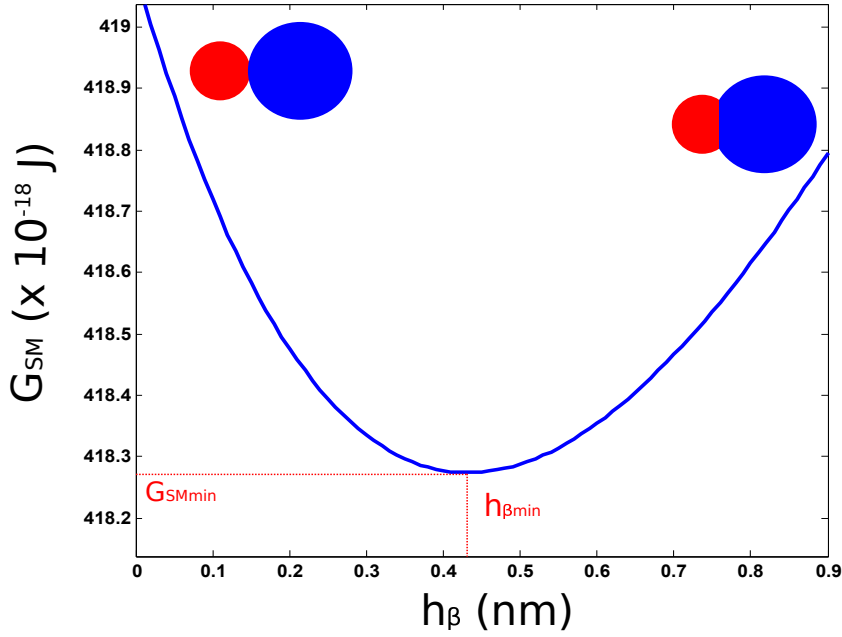


FIGURE 5.13 – Variation de l'énergie de surface  $G_{SM}$  en fonction de  $h_{\beta}$  pour un rayon  $R_{\beta} = 1$  nm et  $R_{\beta'} = 3,5$  nm.

La valeur de  $h_{\beta min}$  traduisant le diamètre  $\varepsilon$  de l'interface dépend de  $R_{\beta}$  et  $R_{\beta'}$ . La figure 5.14.a représente la variation de  $h_{\beta min}$  en fonction de  $R_{\beta}$ . Sur cette courbe, nous remarquons que  $h_{\beta min}$  augmente avec le rayon  $R_{\beta}$  jusqu'à un maximum ( $R_{\beta} = 2,75$  nm dans ce cas), puis décroît au delà.

Sur la figure 5.14.b, nous représentons le rapport  $\frac{h_{\beta}}{R_{\beta}}$  en fonction du rayon ( $R_{\beta}$ ) de la particule  $\beta$ . Nous remarquons qu'avec l'augmentation de la taille de la particule  $\beta$ , la proportion de volume tronqué de  $\beta$  diminue. Ces résultats nous montrent que la taille de la particule de  $\beta$  joue un rôle important sur le point de contact avec la particule  $\beta'$ . Plus la particule  $\beta$  est petite plus elle "pénètre" dans  $\beta'$ . Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce chapitre et comme suggéré dans le chapitre 3 par l'absence de la photoluminescence des nanoparticules de  $Si$ , cette interface peut avoir une forte influence sur les propriétés électriques ou optiques (comme dans notre cas) des nanoparticules. Nous mettons en évidence que ses caractéristiques dépendent fortement de la taille et de la quantité des nanoparticules de  $Si$  sous formes "snowman", paramètres difficiles à maîtriser en raison de la complexité du mécanisme de précipitation.

### 5.3. Influence du rayon sur la morphologie

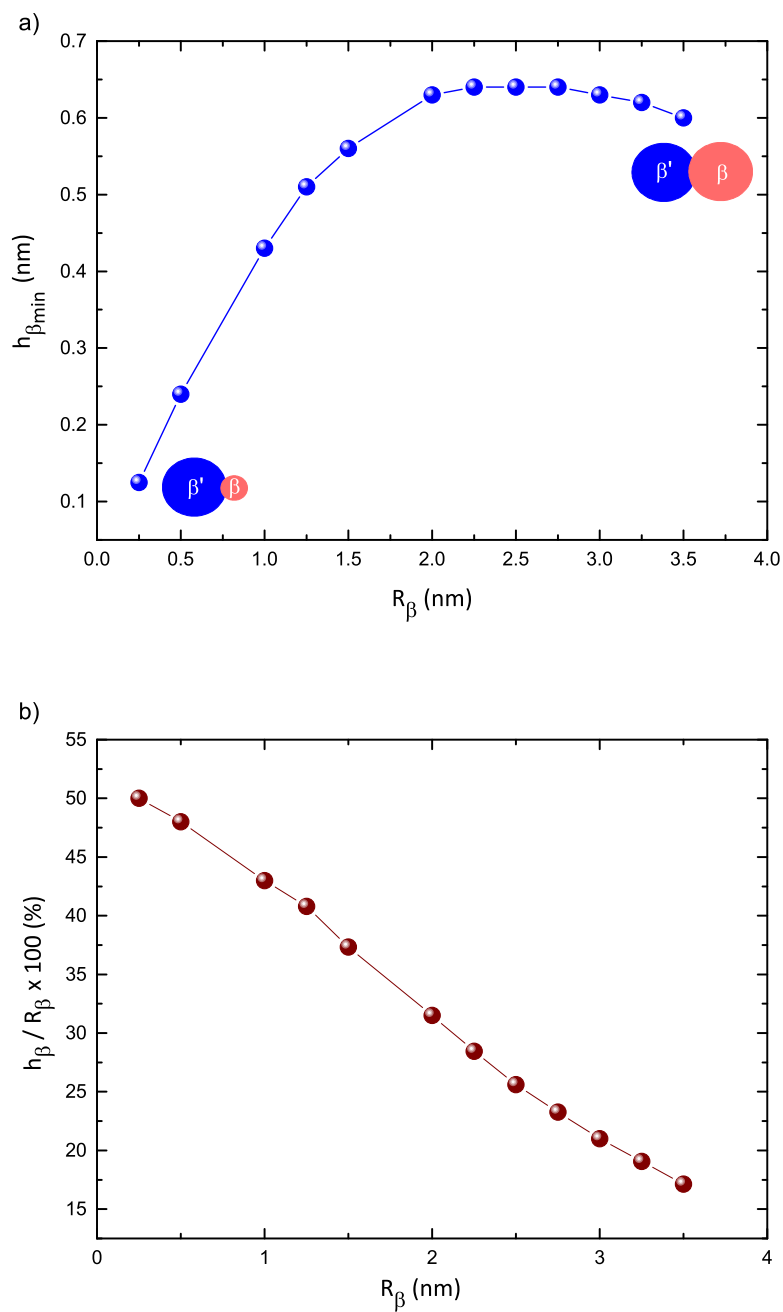


FIGURE 5.14 – a) Variation de  $h_{\beta min}$  en fonction de  $R_{\beta}$ . b) Variation de  $\frac{h_{\beta}}{R_{\beta}}$  en fonction du rayon de la nanoparticule  $\beta$  ( $R_{\beta}$ ).

## 5.4 Conclusion

Afin d'expliquer la morphologie "snowman" observée sur les particules des échantillons de silice enrichie en silicium et dopés  $Ce$  ou  $Er$ , nous avons développé un modèle simple basé sur la minimisation de l'énergie de surface. Ce modèle nous a permis, par comparaison à une structure cœur-coquille ou isolée, de justifier que cette structure atypique des nanoparticules Janus observée dans ces systèmes, résulte des valeurs des tensions de surface ( $\gamma_{i,j}$ ). En effet, bien qu'elles sont inconnues expérimentalement, elles doivent appartenir à un domaine restreint des valeurs. Les difficultés expérimentales à déterminer avec précision les paramètres nécessaires à un calcul plus complexe ( $\varepsilon$ ,  $\theta$ ,  $\theta'$ , forme de l'interface,...) limite une mesure plus quantitative des valeurs des  $\gamma$ .

Ainsi, nous avons pu également mettre en évidence que ces paramètres dépendent fortement des rayons des nanoparticules ( $R_\beta$  et  $R_{\beta'}$ ) et plus particulièrement la dimension ( $\varepsilon$ ) de l'interface. Cette dernière pouvant avoir une forte influence sur les propriétés optiques de nos systèmes (transfert d'énergie, excitation non-radiative, ...).

# Conclusion et perspectives

Les couches minces  $SiO_x$  dopées aux terres rares (TR) sont des matériaux prometteurs pour la réalisation de nouveaux dispositifs pour l'optoélectronique et la photonique à base de silicium. Cependant, les propriétés optiques de ces systèmes sont fortement dépendantes des caractéristiques des nanostructures développées durant la croissance, des conditions d'élaboration ou du traitement thermique appliqué. L'optimisation des propriétés optiques de ces matériaux passe par une compréhension fine des mécanismes de transformation de phases et de la formation de la nanostructure, ce qui constituait le cœur de ce travail de thèse.

Pour cela, des couches minces  $SiO_x$  dopées au  $Ce$  et à l' $Er$  déposées sur un substrat de silicium ont été élaborées, respectivement, par évaporation à l'Institut Jean Lamour de Nancy et par pulvérisation cathodique magnétron au CIMAP de Caen. L'originalité de ce travail se trouve d'une part dans l'utilisation couplée de la sonde atomique tomographique et de la photoluminescence qui a permis d'obtenir une caractérisation approfondie des échantillons et une corrélation de la nanostructure avec les propriétés optiques et, d'autre part, dans l'interprétation thermodynamique par un modèle que nous avons développé de la formation des nanostructures complexes de type "snowman".

Dans une première partie, les reconstructions 3D des échantillons analysés par la sonde atomique tomographique, nous ont permis de suivre l'évolution de la nanostructure des couches minces en fonction du traitement thermique, de la concentration du dopant et de l'excès de silicium. Nous avons mis en évidence que le mécanisme de transformation de phases au sein de ces matériaux est assez complexe et est fortement corrélé aux conditions d'élaboration. L'évolution de la nanostructure est quasiment similaire pour les deux terres étudiées ( $Ce$  et  $Er$ ) et semble être indépendante de la technique d'élaboration. Un des résultats importants de ce travail est la mise en évidence d'une formation non classique des nanoparticules de  $Si$ . En effet, pour de fortes concentrations de dopant, la séparation de phase  $Si-SiO_2$  conduit à la diffusion des atomes de  $Si$  en excès pour former des amas riches  $Si - O - TR$ . Ceux-ci ne sont pas stables thermodynamiquement et vont évoluer,

par un apport énergétique supplémentaire, vers une phase de silicate de terre rare d'une stœchiométrie dépendante de la concentration de la terre rare et de l'excès de silicium. Cette configuration aura lieu suite à une séparation de phase à l'échelle nanométrique entre des nanoparticules pures en *Si* et la phase silicate. La formation d'une phase silicate de terre rare a donc été observée, contredisant la formation des phases oxydes rencontrées dans la littérature.

L'étude de la nanostructure en fonction de l'excès de *Si* par la sonde atomique nous a permis aussi de mettre en évidence la présence d'inhomogénéités à l'échelle atomique qui peuvent se former dès le dépôt. La corrélation entre la nanostructure et la luminescence nous a permis de mettre en évidence qu'un transfert entre des amas de *Si* et les ions  $Er^{3+}$  semble possible, même s'il ne s'agit pas de nanostructure de *Si* clairement formée.

Ces informations permettent ainsi d'apporter de nouveaux éléments quant à l'interprétation des différentes contributions optiques observées par la photoluminescence. En effet, dans le cas du *Ce*, la présence de la phase silicate permet d'expliquer la forte émission obtenue de cet échantillon. Cependant, cette transformation de phase *Si*-silicate de *TR* contribue à la formation de particules de type "snowman" observées pour la première fois à l'état solide dans des couches minces. Cette morphologie nous a permis de comprendre la perte d'émission des nanoparticules de *Si* lorsque toutes ces nanoparticules sont collées aux phases silicates, suite à des recombinaisons non radiatives que nous supposons avoir lieu au niveau de l'interface. En revanche, dans le cas de l'*Er*, la phase silicate formée induit une perte de luminescence des ions *Er* excités d'une façon indirecte par les nanoparticules de *Si*.

Pour mieux comprendre la formation de la nanostructure complexe de type "snowman", nous avons développé un modèle géométrique basé sur l'énergie de surface. Dans ce modèle, nous avons comparé l'énergie de surface des nanoparticules de type "snowman" à celles de configuration cœur-coquille et des particules isolées. Nous avons pu mettre en évidence que la formation de nanostructures type "snowman" est fortement liée aux tensions superficielles des nanoparticules ainsi qu'à la minimisation de l'énergie.

## Conclusion et perspectives

---

Compte tenu des nombreuses observations réalisées dans ce travail, plusieurs pistes et perspectives peuvent être envisagées. Premièrement, la continuité du travail d'analyses par sonde atomique tomographique corrélées aux mesures optiques de photoluminescence serait nécessaire pour affiner les paramètres d'élaboration et de recuit conduisant à la formation et à l'identification de la phase silicate présentant la plus forte luminescence.

Parallèlement, une étude sur d'autres terres rares présentant des propriétés optiques intéressantes (*Tb*, *Nd*,...) serait pertinente afin de confirmer ou d'infirmer le caractère universel du mécanisme de précipitation présenté dans ce travail. On pourrait même aller vers du co-dopage de deux terres rares afin de voir si des phases silicates se forment et, le cas échéant, quelle serait leur influence optique.

Des études plus théoriques (ab-initio,...) sur la structure de bande des silicates de terre rare selon la stoechiométrie et le polymorphe semblent nécessaires afin : i) d'approfondir la compréhension des émissions optiques des silicates et ii) d'étudier la possibilité d'un transfert d'énergie nanoparticules *Si*-silicates et iii) étudier l'influence de l'interface sur le piégeage de la luminescence des nanoparticules de *Si*.

Enfin, des modélisations Monte Carlo cinétiques permettraient de pouvoir étudier le mécanisme de précipitation dans de tels systèmes et notamment l'influence de la nanostructure initiale sur les étapes de la décomposition des phases.



# Bibliographie

- [1] A. Uhler. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell System Technical Journal*, 35(2) :333–347, 1956.
- [2] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57(10) :1046, 1990.
- [3] A.D. Yoffe. 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, 1993.
- [4] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B*, 48 :11024–11036, 1993.
- [5] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. A. Moreno, J. R. Morante, L. Pavese, and M. Cazzanelli. Size dependence of lifetime and absorption cross section of *Si* nanocrystals embedded in *SiO<sub>2</sub>*. *Applied Physics Letters*, 82(10) :1595–1597, 2003.
- [6] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Bläsing. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals : A *SiO/SiO<sub>2</sub>* superlattice approach. *Applied Physics Letters*, 80(4) :661–663, 2002.
- [7] A. Gupta, M. T. Swihart, and H. Wiggers. Luminescent colloidal dispersion of silicon quantum dots from microwave plasma synthesis : Exploring the photoluminescence behavior across the visible spectrum. *Advanced Functional Materials*, 19(5) :696–703, 2009.
- [8] O. Debieu. Optical characterization of luminescent silicon nanocrystals embedded in glass matrices. *Thèse de doctorat, Université d’Éna*, 2012.
- [9] A.R. Wilkinson and R.G. Elliman. Maximizing light emission from silicon nanocrystals - the role of hydrogen. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 242(1–2) :303 – 306, 2006.

## Bibliographie

---

- [10] E. Neufeld, S. Wang, R. Apetz, Ch. Buchal, R. Carius, C.W. White, and D.K. Thomas. Effect of annealing and  $H_2$  passivation on the photoluminescence of Si nanocrystals in  $SiO_2$ . *Thin Solid Films*, 294(1–2) :238 – 241, 1997.
- [11] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis, and J. C. Tsang. Luminescence degradation in porous silicon. *Applied Physics Letters*, 60(5) :639–641, 1992.
- [12] I. M. Chang, S. C. Pan, and Y. F. Chen. Light-induced degradation on porous silicon. *Physical Review B*, 48(12) :8747–8750, 1993.
- [13] F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella. Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 87(3) :1295–1303, 2000.
- [14] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, and F. Priolo. Formation and evolution of luminescent Si nanoclusters produced by thermal annealing of  $SiO_x$  films. *Journal of Applied Physics*, 95(7) :3723–3732, 2004.
- [15] S.M. Schnurre, J. Gröbner, and R. Schmid-Fetzer. Thermodynamics and phase stability in the Si–O system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 336(1) :1–25, 2004.
- [16] C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli, M. Carrada, G. Ben Assayag, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, and A. Claverie. Kinetic study of group IV nanoparticles ion beam synthesized in  $SiO_2$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 178 :17 – 24, 2001.
- [17] A.F. Leier, L.N. Safronov, and G.A. Kachurin. Modeling Si nanoprecipitate formation in  $SiO_2$  layers with excess si atoms. *Semiconductors*, 33(4) :380–384, 1999.
- [18] T. Muller, K. H. Heinig, and W. Moller. Nanocrystal formation in Si implanted thin  $SiO_2$  layers under the influence of an absorbing interface. *Materials Science and Engineering : B*, 101 :49 – 54, 2003.
- [19] D. Yu, G. S. Hwang, T. A. Kirichenko, and S. K. Banerjee. Structure and diffusion of excess Si atoms in  $SiO_2$ . *Phys. Rev. B*, 72 :205204, Nov 2005.

## Bibliographie

---

- [20] V. M. Burlakov, G. A. D. Briggs, A. P. Sutton, Angelo Bongiorno, and Alfredo Pasquarello. Modeling phase separation in nonstoichiometric silica. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :135501, 2004.
- [21] S. Orlandini, S. Meloni, M. Ippolito, and L. Colombo. Mechanisms of self-diffusion in stoichiometric and substoichiometric amorphous silicon dioxide. *Phys. Rev. B*, 81 :014203, 2010.
- [22] I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19(1) :35 – 50, 1961.
- [23] C. Wagner. Theorie der alterung von niederschlagen durch umlosen (ostwald-reifung). *Zeitschrift fur Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft fur physikalische Chemie*, 65(7-8) :581–591, 1961.
- [24] P.W. Voorhees and M.E. Glicksman. Solution to the multi-particle diffusion problem with applications to ostwald ripening-II. Computer simulations. *Acta Metallurgica*, 32(11) :2013 – 2030, 1984.
- [25] J. H. Yao, K. R. Elder, H. Guo, and M. Grant. Theory and simulation of ostwald ripening. *Phys. Rev. B*, 47 :14110–14125, Jun 1993.
- [26] M. Roussel. Etude et modélisation de la précipitation de particules de silicium dans des couches de silice nanométriques. *Thèse de doctorat, Université de Rouen*, 2012.
- [27] M. Roussel, E. Talbot, P. Pareige, and F. Gourbilleau. Influence of the supersaturation on Si diffusion and growth of Si nanoparticles in silicon-rich silica. *Journal of Applied Physics*, 113(6) :063519, 2013.
- [28] L. A. Nesbit. Annealing characteristics of Si-rich  $\text{SiO}_2$  films. *Applied Physics Letters*, 46(1) :38–40, 1985.
- [29] D. Tsoukalas, C. Tsamis, and P. Normand. Use of isotopically pure silicon material to estimate silicon diffusivity in silicon dioxide. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 669, 2001.

## Bibliographie

---

- [30] M. Roussel, E. Talbot, C. Pareige, R. Pratibha Nalini, F. Gourbilleau, and P. Pareige. Confined phase separation in  $SiO_x$  nanometric thin layers. *Applied Physics Letters*, 103(20) :203109, 2013.
- [31] T. Muller, K.-H. Heinig, and W. Moller. Size and location control of Si nanocrystals at ion beam synthesis in thin  $SiO_2$  films. *Applied Physics Letters*, 81(16) :3049–3051, 2002.
- [32] M. Carrada, A. Zerga, M. Amann, J.J. Grob, J.P. Stoquert, A. Slaoui, C. Bonafos, and S. Schamm. Structural and optical properties of high density Si-ncs synthesized in  $SiN_x : H$  by remote pecvd and annealing. *Materials Science and Engineering : B*, 147(2–3) :218 – 221, 2008.
- [33] B. H. Augustine, E. A. Irene, Y. J. He, K. J. Price, L. E. McNeil, K. N. Christensen, and D. M. Maher. Visible light emission from thin films containing Si, O, N, and H. *Journal of Applied Physics*, 78(6) :4020–4030, 1995.
- [34] G. G. Qin, A. P. Li, B. R. Zhang, and Bing Chen Li. Visible electroluminescence from semitransparent Au film extra thin Si rich silicon oxide film Si structure. *Journal of Applied Physics*, 78(3) :2006–2009, 1995.
- [35] J.U Schmidt and B Schmidt. Investigation of Si nanocluster formation in sputter-deposited silicon sub-oxides for nanocluster memory structures. *Materials Science and Engineering : B*, 101(1–3) :28 – 33, 2003.
- [36] M. Perego, S. Ferrari, M. Fanciulli, G. Ben Assayag, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie. Characterization of silicon nanocrystals embedded in thin oxide layers by TOF-SIMS. *Applied Surface Science*, 231–232 :813 – 816, 2004.
- [37] R. J. Walters, J. Kalkman, A. Polman, H. A. Atwater, and M. J. A. de Dood. Photoluminescence quantum efficiency of dense silicon nanocrystal ensembles in  $SiO_2$ . *Physical Review B*, 73(13) :132302, 2006.
- [38] T. S. Iwayama, T. Hama, D. E. Hole, and I. W. Boyd. Enhanced luminescence from encapsulated silicon nanocrystals in  $SiO_2$  with rapid thermal anneal. *Vacuum*, 81(2) :179–185, 2006.

## Bibliographie

---

- [39] H.-Z. Song, X.-M. Bao, N.-S. Li, and J.-Y. Zhang. Relation between electroluminescence and photoluminescence of  $Si^+$  implanted  $SiO_2$ . *Journal of Applied Physics*, 82(8) :4028–4032, 1997.
- [40] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, C. W. Pitt, and G. Rehm. The origin of photoluminescence from thin films of silicon-rich silica. *Journal of Applied Physics*, 79(12) :9291–9300, 1996.
- [41] D. Comedi, O. H. Y. Zalloum, E. A. Irving, J. Wojcik, T. Roschuk, M. J. Flynn, and P. Mascher. X-ray-diffraction study of crystalline Si nanocluster formation in annealed silicon-rich silicon oxides. *Journal of Applied Physics*, 99(2) :023518, 2006.
- [42] Y. Kanemitsu, S. Okamoto, M. Otake, and S. Oda. Photoluminescence mechanism in surface-oxidized silicon nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 55 :R7375–R7378, 1997.
- [43] Z. H. Lu, D. J. Lockwood, and J.-M. Baribeau. Quantum confinement and light emission in  $SiO_2/Si$  superlattices. *Nature*, 378(6554) :258–260, 1995.
- [44] C TERNON, F GOURBILLEAU, X PORTIER, P VOIVENEL, and C DUFOR. An original approach for the fabrication of  $Si/SiO_2$  multilayers using reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 419(1–2) :5 – 10, 2002.
- [45] Tim C., Brandon R., Elton M., Janusz M., and Dennis W. P. Tunable photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystals in nanocrystalline- $Si/SiO_2$  superlattices. *Journal of Luminescence*, 130(4) :631 – 636, 2010.
- [46] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux, and M. Vergnat. Photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystallites embedded in  $SiO_2$  thin films. *Journal of Applied Physics*, 98(4) :046105, 2005.
- [47] A. Romanyuk, V. Melnik, Y. Olikh, J. Biskupek, U. Kaiser, M. Feneberg, K. Thonke, and Oelh. Light emission from nanocrystalline silicon clusters embedded in silicon dioxide : Role of the suboxide states. *Journal of Luminescence*, 130(1) :87 – 91, 2010.

- [48] E. Talbot, R. Larde, F. Gourbilleau, C. Dufour, and P. Pareige. Si nanoparticles in  $SiO_2$  : An atomic scale observation for optimization of optical devices. *EPL (Europhysics Letters)*, 87(2) :26004, July 2009.
- [49] A. Yurtsever, M. Weyland, and D. A. Muller. Three-dimensional imaging of nonspherical silicon nanoparticles embedded in silicon oxide by plasmon tomography. *Applied Physics Letters*, 89(15) :151920, 2006.
- [50] N. Daldosso, M. Luppi, S. Ossicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, L. Pavesi, S. Boninelli, F. Priolo, C. Spinella, and F. Iacona. Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in  $SiO_2$ . *Physical Review B*, 68(8), August 2003.
- [51] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, and F. Priolo. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, 408(6811) :440–444, 2000.
- [52] L. Dal Negro, M. Cazzanelli, L. Pavesi, S. Ossicini, D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, and F. Iacona. Dynamics of stimulated emission in silicon nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 82(26) :4636, 2003.
- [53] A.J Kenyon. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*, 26(4–5) :225 – 284, 2002.
- [54] G.B Haxel, J.B. Hedrick, and G.J. Orris. Rare earth elements-critical resources for high technology. *U.S. Geological Survey*, 2002.
- [55] S. Sanna. *Rare Earth point defects in GaN*. Thèse de doctorat, Université de Paderborn, 2007.
- [56] M. J. Dejneka, A. Streltsov, S. Pal, A. G. Frutos, C. L. Powell, K. Yost, P. K. Yuen, U. Müller, and J. Lahiri. Rare earth-doped glass microbarcodes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(2) :389–393, 2003.
- [57] J. H. Van. Vleck. The puzzle of rare-earth spectra in solids. *The Journal of Physical Chemistry*, 41(1) :67–80, 1937.
- [58] O. Laporte. Die struktur des eisenspektrums. *Zeitschrift für Physik*, 23(1) :135–175, 1924.

## Bibliographie

---

- [59] P. G. Kik, M. L. Brongersma, and A. Polman. Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped  $\text{SiO}_2$ . *Applied Physics Letters*, 76(17) :2325, 2000.
- [60] G. E Malashkevich, E. N Poddenezhny, I. M Melnichenko, and A. A Boiko. Optical centers of cerium in silica glasses obtained by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188 :107–117, 1995.
- [61] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, and A. Carnera. Excitation and nonradiative deexcitation processes of  $\text{Er}^{3+}$  in crystalline Si. *Phys. Rev. B*, 57 :4443–4455, 1998.
- [62] T. Forster. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der Physik*, 437 :55–75, 1948.
- [63] D. L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*, 21(5) :836–850, 1953.
- [64] A. Polman. Erbium implanted thin film photonic materials. *Journal of Applied Physics*, 82(1) :1, 1997.
- [65] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, and A. Axmann. 1.54- $\mu\text{m}$  luminescence of erbium-implanted III-V semiconductors and silicon. *Applied Physics Letters*, 43(10) :943–945, 1983.
- [66] A. Polman, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, R. C. Kistler, and J. M. Poate. Optical doping of waveguide materials by MeV Er implantation. *Journal of Applied Physics*, 70(7) :3778–3784, 1991.
- [67] Ying-Wei Lu, B. Julsgaard, M. Christian Petersen, R. V. Skougaard Jensen, T. Garm Pedersen, K. Pedersen, and A. Nylandsted Larsen. Erbium diffusion in silicon dioxide. *Applied Physics Letters*, 97(14) :141903, 2010.
- [68] M .A. Marcus and A. Polman. Local structure around Er in silica and sodium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 136(3) :260 – 265, 1991.
- [69] J. Weimmerskirch-Aubatin, M. Stoffel, A. Bouche, P. Boulet, M. Vergnat, and H. Rinnert. Optical properties of Ce-doped  $\text{SiO}_2$  films : From isolated  $\text{Ce}^{3+}$  ions to formation of cerium silicate. *Journal of Alloys and Compounds*, 622 :358–361, 2015.

## Bibliographie

---

- [70] G. E. Malashkevich, I. M. Melnichenko, E. N. Poddenezhny, and A. A. Boiko. New optical centers of triply charged cerium ions in silica gel-glasses saturated with hydrogen. *Journal of non-crystalline solids*, 260(1) :141–146, 1999.
- [71] G.Q. Xu, Z.X. Zheng, W.M. Tang, and Y.C. Wu. Spectroscopic properties of  $Ce^{3+}$  doped silica annealed at different temperatures. *Journal of Luminescence*, 124(1) :151–156, 2007.
- [72] A. Vedda, A. Baraldi, C. Canevali, R. Capelletti, N. Chiodini, R. Francini, M. Martini, F. Morazzoni, M. Nikl, R. Scotti, and others. Optical properties of  $ce^{3+}$ -doped sol-gel silicate glasses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 486(1) :259–263, 2002.
- [73] R. Reisfeld, A. Patra, G. Panczer, and M. Gaft. Spectroscopic properties of cerium in sol-gel glasses. *Optical Materials*, 13(1) :81–88, October 1999.
- [74] 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. Luminescence from Ce in sol-gel  $SiO_2$ . *Physica B : Condensed Matter*, 407(10) :1595–1598, May 2012.
- [75] W.-Y. Cong, S.-M. Li, Y.-J. Wang, L. Tao, X.-Y. Liu, and W.-M. Zheng. Photoluminescence study of Ce-doped silica films. *Journal of Luminescence*, 132(1) :161–163, 2012.
- [76] D. Di Martino, A. Vedda, G. Angella, M. Catti, E. Cazzini, N. Chiodini, F. Morazzoni, R. Scotti, , and G. Spinolo. Evidences of rare earth ion aggregates in a sol-gel silica matrix : The case of cerium and gadolinium. *Chemistry of Materials*, 16(17) :3352–3356, 2004.
- [77] M. Fasoli, A. Vedda, A. Lauria, F. Moretti, E. Rizzelli, N. Chiodini, F. Meinardi, and M. Nikl. Effect of reducing sintering atmosphere on Ce-doped sol-gel silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(18–21) :1140–1144, 2009.
- [78] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, M. Federighi, and C. W. Pitt. 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, 1994.
- [79] G. Franzo, V. Vinciguerra, and F. Priolo. The excitation mechanism of rare-earth ions in silicon nanocrystals. *Applied Physics A*, 69(1) :3–12, 1999.
- [80] P. G. Kik, M. L. Brongersma, and A. Polman. Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped  $\text{SiO}_2$ . *Applied Physics Letters*, 76(17) :2325–2327, 2000.
- [81] G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo, and F. Iacona. Er ions-Si nanocrystals interactions and their effects on the luminescence properties. *Applied Physics Letters*, 76(16) :2167–2169, 2000.
- [82] S.-Y. Seo and J. H. Shin. Exciton erbium coupling and the excitation dynamics of  $\text{Er}^{3+}$  in erbium-doped silicon-rich silicon oxide. *Applied Physics Letters*, 78(18) :2709, 2001.
- [83] F. Gourbilleau. Optimized conditions for an enhanced coupling rate between Er ions and Si nanoclusters for an improved  $1.54 \mu\text{m}$  emission. *Journal of Applied Physics*, 95(7) :3717, 2004.
- [84] G. Wora Adeola, O. Jambois, P. Miska, H. Rinnert, and M. Vergnat. Luminescence efficiency at  $1.5 \mu\text{m}$  of Er-doped thick SiO layers and Er-doped  $\text{SiO}_2$  multilayers. *Applied Physics Letters*, 89(10) :101920, 2006.
- [85] J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias, V.Y. Timoshenko, M.G. Lisachenko, and P.K. Kashkarov. Fabrication and photoluminescence properties of erbium doped size-controlled silicon nanocrystals. *Materials Science and Engineering : B*, 105(1-3) :214–220, 2003.
- [86] G. Franzo, S. Boninelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona, and C. Bongiorno. Sensitizing properties of amorphous Si clusters on the  $1.54 \mu\text{m}$  luminescence of Er in Si-rich  $\text{SiO}_2$ . *Applied Physics Letters*, 82(22) :3871, 2003.
- [87] J.-H. Jhe, J. H. Shin, K. J. Kim, and D. W. Moon. The characteristic carrier Er interaction distance in Er-doped  $a - \text{Si}/\text{SiO}_2$  superlattices formed by ion sputtering. *Applied Physics Letters*, 82(25) :4489, 2003.

## Bibliographie

---

- [88] F. Gourbilleau, R. Madelon, C. Dufour, and R. Rizk. Fabrication and optical properties of Er-doped multilayers Si-rich  $SiO_2/SiO_2$  : size control, optimum Er-Si coupling and interaction distance monitoring. *Optical Materials*, 27(5) :868–875, 2005.
- [89] T. Kimura, H. Isshiki, S. Ide, T. Shimizu, T. Ishida, and R. Saito. Suppression of auger deexcitation and temperature quenching of the Er-related  $1.54\ \mu m$  emission with an ultrathin oxide interlayer in an  $Er/SiO_2/Si$  structure. *Journal of Applied Physics*, 93(5) :2595–2601, 2003.
- [90] A. Polman. Photonic materials : Teaching silicon new tricks. *Nat Mater*, 1(1) :10–12, 2002.
- [91] S.-Y. Seo, M.-J. Kim, and J. H. Shin. The nd-nanocluster coupling strength and its effect in excitation/de-excitation of  $Nd^{3+}$  luminescence in Nd-doped silicon-rich silicon oxide. *Applied Physics Letters*, 83(14) :2778, 2003.
- [92] A. N. MacDonald, A. Hryciw, F. Lenz, and A. Meldrum. Interaction between amorphous silicon nanoclusters and neodymium ions. *Applied Physics Letters*, 89(17), 2006.
- [93] M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi, and K. Yamamoto. Photoluminescence from  $SiO_2$  films containing Si nanocrystals and Er : Effects of nanocrystalline size on the photoluminescence efficiency of  $Er^{3+}$ . *Journal of Applied Physics*, 84(8) :4525–4531, 1998.
- [94] J. Li, O. H. Y. Zalloum, T. Roschuk, C. L. Heng, J. Wojcik, and P. Mascher. Light emission from rare-earth doped silicon nanostructures. *Advances in Optical Technologies*, 2008 :1–10, 2008.
- [95] J. Weimmerskirch-Aubatin, M. Stoffel, X. Devaux, A. Bouche, M. Vergnat, and H. Rinnert. Photoluminescence properties of  $Ce^{3+}$  ions in Ce-doped  $SiO_{1.5}$  thin films containing Si nanocrystals. *physica status solidi (c)*, 11(11-12) :1630–1633, 2014.

## Bibliographie

---

- [96] D.-C. Wang, J.-R. Chen, Y.-L. Li, S.-C. Song, W.-P. Guo, and M. Lu. Enhancing optical gains in Si nanocrystals via hydrogenation and cerium ion doping. *Journal of Applied Physics*, 116(4) :043512, 2014.
- [97] Y. C. Fang, Z. J. Zhang, Z. Q. Xie, Y. Y. Zhao, and M. Lu. Photoluminescence enhancement of Si nanocrystals embedded in  $SiO_2$  matrix by  $CeF_3$  doping. *Applied Physics Letters*, 86(19) :191919, 2005.
- [98] L.-F. Bian, C. G. Zhang, W. D. Chen, C. C. Hsu, and T. Shi. Local environment of  $Er^{3+}$  in Er-doped Si nanoclusters embedded in  $SiO_2$  films. *Applied Physics Letters*, 89(23) :231927, 2006.
- [99] C. Maurizio, F. D Acapito, F. Priolo, G. Franzo, F. Iacona, E. Borsella, S. Padovani, and P. Mazzoldi. Site of Er ions in Er-implanted silica containing Si nanoclusters. *Optical Materials*, 27(5) :900–903, 2005.
- [100] P. Noe, H. Okuno, J.-B. Jager, E. Delamadeleine, O. Demichel, J.-L. Rouviere, V. Calvo, C. Maurizio, and F. D. Acapito. The evolution of the fraction of Er ions sensitized by Si nanostructures in silicon-rich silicon oxide thin films. *Nanotechnology*, 20(35) :355704, 2009.
- [101] A. Thogersen, J. Mayandi, T. Finstad, A. Olsen, S. Diplas, M. Mitome, and Y. Bando. The formation of Er-oxide nanoclusters in  $SiO_2$  thin films with excess si. *Journal of Applied Physics*, 106(1) :014305, 2009.
- [102] C.S. Zhang, J.Z. Sun, and F. Zhang. Structure and composition evolutions of Er-doped Si-rich  $SiO_2$  film under annealing. *Microelectronic Engineering*, 81(2-4) :378–381, 2005.
- [103] M. Celikin, D. Barba, A. Ruediger, M. Chicoine, F. Schiettekatte, and F. Rosei. Co-mediated nucleation of erbium/silicon nanoclusters in fused silica. *Journal of Materials Research*, 30 :3003–3010, 2015.
- [104] P. Pellegrino, B. Garrido, J. Arbiol, C. Garcia, Y. Lebour, and J. R. Morante. Site of Er ions in silica layers codoped with Si nanoclusters and Er. *Applied Physics Letters*, 88(12) :121915, 2006.

- [105] R. J. Kashtiban, U. Bangert, I. Crowe, M. P. Halsall, B. Sherliker, A. J. Harvey, J. Eccles, A. P. Knights, R. Gwilliam, and M. Gass. Structural and compositional study of erbium-doped silicon nanocrystals by HAADF, EELS and HRTEM techniques in an aberration corrected STEM. *Journal of Physics : Conference Series*, 209 :012043, 2010.
- [106] R. J. Kashtiban, U. Bangert, I. F. Crowe, and M. P. Halsall. Erbium environments in erbium-silicon/silica light emitting nanostructures. *Journal of Physics : Conference Series*, 281 :012016, 2011.
- [107] X. Wang, P. Li, M. Malac, R. Lockwood, and A. Meldrum. The spatial distribution of silicon NCs and erbium ion clusters by simultaneous high-resolution energy filtered and Z-contrast STEM and transmission electron tomography. *physica status solidi (c)*, 8(3) :1038–1043, 2011.
- [108] D. A. Stanley, H. Alizadeh, A. Helmy, N. P. Kherani, L. Qian, and S. Zukotynski. SEM-mapped micro-photoluminescence studies of highly luminescent micro-clusters in erbium-doped silicon-rich silicon oxide. *Journal of Luminescence*, 131(1) :72–77, 2011.
- [109] A. Polman, G. N. Van den Hoven, J. S. Custer, J. H. Shin, R. Serna, and P. F. A. Alkemade. Erbium in crystal silicon : Optical activation, excitation, and concentration limits. *Journal of applied physics*, 77(3) :1256–1262, 1995.
- [110] A. Watras, P. J. Deren, and R. Pazik. Luminescence properties and determination of optimal  $RE^{3+}$  ( $Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  and  $Dy^{3+}$ ) doping levels in the  $KY P_2 O_7$  host lattice obtained by combustion synthesis. *New J. Chem.*, 38 :5058–5068, 2014.
- [111] Z. Xia and R. S. Liu. Tunable blue-green color emission and energy transfer of  $Ca_2 Al_3 O_6 F : Ce^{3+}, Tb^{3+}$  phosphors for near-UV white LEDs. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(29) :15604–15609, 2012.
- [112] H.-J. Choi, J.-H. Shin, K. Suh, H.-K. Seong, H.-C. Han, and J.-C. Lee. Self-Organized Growth zabeta of and their Luminescence. *Nano Letters*, 5(12) :2432–2437, 2005.

## Bibliographie

---

- [113] R. Lo Savio, M. Miritello, A. Shakoar, P. Cardile, K. Welna, L. C. Andreani, D. Gerace, T. F. Krauss, L. O’Faolain, F. Priolo, and M. Galli. Enhanced 1.54  $\mu\text{m}$  emission in Y-Er disilicate thin films on silicon photonic crystal cavities. *Opt. Express*, 21(8) :10278–10288, 2013.
- [114] W. C. Choi, H. N. Lee, E. K. Kim, Y. Kim, C.-Y. Park, H. S. Kim, and J. Y. Lee. Violet/blue light-emitting cerium silicates. *Applied Physics Letters*, 75(16) :2389, 1999.
- [115] M. Miritello, R. Lo Savio, F. Iacona, G. Franzo, A. Irrera, M. Piro, C. Bongiorno, and F. Priolo. Efficient Luminescence and Energy Transfer in Erbium Silicate Thin Films. *Advanced Materials*, 19(12) :1582–1588, 2007.
- [116] K. Masaki, H. Isshiki, T. Kawaguchi, and T. Kimura. The effect of annealing conditions on the crystallization of Er-Si-O formed by solid phase reaction. *Optical Materials*, 28(6-7) :831–835, 2006.
- [117] Hideo Isshiki, Albert Polman, and Tadamasa Kimura. Fine structure in the Er-related emission spectrum from Er-Si-O matrices at room temperature under carrier mediated excitation. *Journal of Luminescence*, 102-103 :819–824, May 2003.
- [118] F. U. Hillebrecht, Maria Ronay, D. Rieger, and F. J. Himpsel. Enhancement of Si oxidation by cerium overlayers and formation of cerium silicate. *Phys. Rev. B*, 34 :5377–5380, 1986.
- [119] H.A.M. van Hal and H.T. Hintzen. Compound formation in the  $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system. *Journal of Alloys and Compounds*, 179(1-2) :77 – 85, 1992.
- [120] A. C. Tas and M. Akinc. Crystal structures of the high-temperature forms of  $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm). *Journal of the American Ceramic Society*, 77(11) :2968–2970, 1994.
- [121] A. C. Tas and M. Akinc. Phase relations in the system  $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in the temperature range 1150 to 1970°C in reducing and inert atmospheres. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(11) :2953–2960, 1994.

- [122] L. Kepinski, D. Hreniak, and W. Strek. Microstructure and luminescence properties of nanocrystalline cerium silicates. *Journal of alloys and compounds*, 341(1) :203–207, 2002.
- [123] L. Kepinski, L., M. Wolcyrz, and M. Marchewka. Structure evolution of nanocrystalline  $CeO_2$  supported on silica : Effect of temperature and atmosphere. *Journal of Solid State Chemistry*, 168(1) :110–118, 2002.
- [124] J. Li, O. Zalloum, T. Roschuk, C. Heng, J. Wojcik, and P. Mascher. The formation of light emitting cerium silicates in cerium-doped silicon oxides. *Applied Physics Letters*, 94(1) :011112, 2009.
- [125] J. M. S. Skakle, C. L. Dickson, and F. P. Glasser. The crystal structures of  $CeSiO_4$  and  $Ca_2Ce_8(SiO_4)_6O_2$ . *Powder Diffraction*, 15 :234–238, 12 2000.
- [126] R. Lo Savio, M. Miritello, A. M. Piro, F. Priolo, and F. Iacona. The influence of stoichiometry on the structural stability and on the optical emission of erbium silicate thin films. *Applied Physics Letters*, 93(2) :021919, 2008.
- [127] M. Miritello, R. Lo Savio, A. M. Piro, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, and C. Bongiorno. Optical and structural properties of  $Er_2O_3$  films grown by magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 100(1) :013502, 2006.
- [128] X.X. Wang, J.G. Zhang, B.W. Cheng, J.Z. Yu, and Q.M. Wang. Enhancement of  $1.53\ \mu m$  photoluminescence from spin-coated Er-Si-O ( $Er_2SiO_5$ ) crystalline films by nitrogen plasma treatment. *Journal of Crystal Growth*, 289(1) :178 – 182, 2006.
- [129] K. Hafidi, Y. Ijdiyaou, M. Azizan, E.L. Ameziane, A. Outzourhit, T.A. Nguyen Tan, and M. Brunel. Interaction of oxygen with (Er + Si) : formation of erbium pyrosilicate  $Er_2Si_2O_7$ . *Applied Surface Science*, 108(2) :251 – 256, 1997.
- [130] Y. Yin, K. Sun, W. J. Xu, G. Z. Ran, G. G. Qin, S. M. Wang, and C. Q. Wang.  $1.53\ m$  photo- and electroluminescence from  $Er^{3+}$  in erbium silicate. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(1) :012204, 2009.
- [131] J. Zheng, W.C. Ding, C.L. Xue, Y.H. Zuo, B.W. Cheng, J.Z. Yu, Q.M. Wang, G.L. Wang, and H.Q. Guo. Highly efficient photoluminescence of  $Er_2SiO_5$  films grown

## Bibliographie

---

- by reactive magnetron sputtering method. *Journal of Luminescence*, 130(3) :411 – 414, 2010.
- [132] X. J. Wang, T. Nakajima, H. Isshiki, and T. Kimura. Fabrication and characterization of Er silicates on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates. *Applied Physics Letters*, 95(4) :041906, 2009.
- [133] N. A. Toropov, F. Ya. Galakhov, and S. F. Konovalova. Silicates of the rare earth elements communication 5. phase diagrams of the  $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  and  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  systems. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 10(8) :1271–1277, 1961.
- [134] Emilie Steveler. Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd). *Thèse de doctorat, Université de Lorraine*, 2012.
- [135] 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 de doctorat, Université de Lorraine*, 2014.
- [136] Khalil Hijazi. Contribution à l’optimisation du couplage erbium nanograins de silicium pour des dispositifs photoniques compacts. *Thèse de doctorat, Université de Caen*, 2009.
- [137] S. Swann. Magnetron sputtering. *Physics in Technology*, 19(2) :67, 1988.
- [138] E. Talbot, R. Larde, P. Pareige, L. Khomenkova, K. Hijazi, and F. Gourbilleau. Nanoscale evidence of erbium clustering in Er-doped silicon-rich silica. *Nanoscale Research Letters*, 8(1) :39, 2013.
- [139] Erwin W. Muller. Field desorption. *Phys. Rev.*, 102 :618–624, May 1956.
- [140] T. T. Tsong. Field ion image formation. *Surface Science*, 70(1) :211–233, January 1978.
- [141] R. Haydock and D. R. Kingham. Field ionization theory : A new, analytic, formalism. *Surface Science*, 103(1) :239–247, 1981.

- [142] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, and B. Deconihout. Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe. *Review of Scientific Instruments*, 77(4) :043705, 2006.
- [143] A. Grenier, R. Larde, E. Cadel, F. Vurpillot, J. Juraszek, J. Teillet, and N. Tierce-lin. Atomic scale study of fe multilayers by laser-assisted tomographic atom probe. *Journal of Applied Physics*, 102(3), 2007.
- [144] D. Blavette, T. Al Kassab, E. Cadel, A. Mackel, F. Vurpillot, M. Gilbert, O. Cojo-caru, and B. Deconihout. Laser assisted atom probe tomography and nanosciences. *IJMR*, 99(5) :454–460, 2008.
- [145] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, and D. Blavette. A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data. *Applied Surface Science*, 87–88 :298 – 304, 1995.
- [146] G. Da Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, and B. Deconihout. Design of a delay-line position-sensitive detector with improved performance. *Review of Scientific Instruments*, 76(1), 2005.
- [147] F. Vurpillot, A. Bostel, and D. Blavette. Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe. *Applied Physics Letters*, 76(21) :3127, 2000.
- [148] J. Orloff, M. Utlaut, and L. Swanson. *High Resolution Focused Ion Beams : FIB and its Applications*. Springer US, Boston, MA, 2003.
- [149] M. Thuvander, H. O. Andren, K. Stiller, and Q. H. Hu. A statistical method to detect ordering and phase separation by APFIM. *Ultramicroscopy*, 73 :279–285, 1998.
- [150] T. Philippe, F. De Geuser, S. Duguay, W. Lefebvre, O. Cojocaru-Mirédin, G. Da Costa, and D. Blavette. Clustering and nearest neighbour distances in atom-probe tomography. *Ultramicroscopy*, 109(10) :1304–1309, 2009.
- [151] J. Weimmskirch-Aubatin, M. Stoffel, X. Devaux, A. Bouche, G. Beainy, E. Talbot, P. Pareige, Y. Fagot-Revurat, M. Vergnat, and H. Rinnert. Observation of a

## Bibliographie

---

- nanoscale phase separation in blue-emitting Ce-doped  $\text{SiO}_{1.5}$  thin films. *J. Mater. Chem. C*, 3 :12499–12506, 2015.
- [152] M. Graft, R. Reisfel, and Panczer G. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005.
- [153] A. Pfau and K.D. Schierbaum. The electronic structure of stoichiometric and reduced  $\text{CeO}_2$  surfaces : an XPS, UPS and HREELS study. *Surface Science*, 321(1–2) :71 – 80, 1994.
- [154] E. J. Preisler, O. J. Marsh, R. A. Beach, and T. C. McGill. Stability of cerium oxide on silicon studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 19(4) :1611, 2001.
- [155] M. Roussel, E. Talbot, F. Gourbilleau, and P. Pareige. Atomic characterization of Si nanoclusters embedded in  $\text{SiO}_2$  by atom probe tomography. *Nanoscale research letters*, 6(1) :164, 2011.
- [156] D.R. Mullins, S.H. Overbury, and D. R. Huntley. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces. *Surface Science*, 409(2) :307 – 319, 1998.
- [157] H. Bi, W. Cai, H. Shi, B. Yao, and L. Zhang. Effects of annealing and Al co-doping on the photoluminescence of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped silica prepared by a sol-gel process. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 33(19) :2369, 2000.
- [158] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, and K. Yamamoto. 1.54  $\mu\text{m}$  photoluminescence of  $\text{Er}^{3+}$  doped into  $\text{SiO}_2$  films containing Si nanocrystals : evidence for energy transfer from Si nanocrystals to  $\text{Er}^{3+}$ . *Applied Physics Letters*, 71(9) :1198–1200, 1997.
- [159] E. Steveler, H. Rinnert, and M. Vergnat. Direct and indirect excitation of  $\text{Nd}_{3+}$  ions sensitized by Si nanocrystals embedded in a  $\text{SiO}_2$  thin film. *Journal of Applied Physics*, 110(11) :113518, 2011.

## Bibliographie

---

- [160] Y. C. Fang, W. Q. Li, L. J. Qi, L. Y. Li, Y. Y. Zhao, Z. J. Zhang, and M. Lu. Photoluminescence from SiO<sub>x</sub> thin films : effects of film thickness and annealing temperature. *Nanotechnology*, 15(5) :494, 2004.
- [161] D. R. Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*, volume 85. CRC press, 2004.
- [162] H. Gu, R. Zheng, X. Zhang, and B. Xu. Facile one-pot synthesis of bifunctional heterodimers of nanoparticles : A conjugate of quantum dot and magnetic nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 :5664–5665, 2004.
- [163] M. Okubo, T. Yamashita, H. Minami, and Y. Konishi. Preparation of micron-sized monodispersed highly monomer-adsorbed polymer particles having snow-man shape by utilizing the dynamic swelling method with tightly cross-linked seed particles. *Colloid and Polymer Science*, 276(10) :887–892, 1998.
- [164] Paul Mulvaney, Michael Giersig, Thearith Ung, and Luis M. Liz-Marzn. Direct observation of chemical reactions in silica-coated gold and silver nanoparticles. *Advanced Materials*, 9(7) :570–575, 1997.
- [165] X. D. Pi, O. H. Y. Zalloum, J. Wojcik, A. P. Knights, P. Mascher, A. D. W. Todd, and P. J. Simpson. Formation and oxidation of Si nanoclusters in Er-doped Si-rich SiO<sub>x</sub>. *Journal of Applied Physics*, 97(9), 2005.
- [166] O. Savchyn, F. R. Ruhge, P. G. Kik, R. M. Todi, K. R. Coffey, H. Nukala, and H. Heinrich. Luminescence-center-mediated excitation as the dominant Er sensitization mechanism in Er-doped silicon-rich SiO<sub>2</sub> films. *Physical Review B*, 76(19), 2007.
- [167] M. W. Sckerl, S. Guldberg-Kjaer, M. R. Poulsen, P. Shi, and J. Chevallier. Precipitate coarsening and self organization in erbium-doped silica. *Physical review B*, 59(21) :13494, 1999.
- [168] L. Bi, Y. He, and J.Y. Feng. Effect of post-annealing in oxygen atmosphere on the photoluminescence properties of nc-Si rich SiO<sub>2</sub> films. *Journal of Crystal Growth*, 289(2) :564–567, 2006.

## Bibliographie

---

- [169] S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, A. Perro, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, C. Mingotaud, and S. Ravaine. Hybrid Dissymmetrical Colloidal Particles. *Chemistry of Materials*, 17(13) :3338–3344, June 2005.
- [170] Y. Zhang, S. Pan, X. Teng, Y. Luo, and G Li. Bifunctional magnetic-luminescent nanocomposites :  $Y_2O_3/Tb$  nanorods on the surface of iron oxide/silica core-shell nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(26) :9623–9626, 2008.
- [171] C. Graf. Metallodielectric colloidal core-shell particles for photonic applications. *Langmuir*, 18(2) :524–534, 2002.
- [172] P. G. de Gennes. Soft matter. *Rev. Mod. Phys.*, 64 :645–648, 1992.
- [173] A. G. Vanakaras. Self-organization and pattern formation of janus particles in two dimensions by computer simulations. *Langmuir*, 22(1) :88–93, 2006.
- [174] Adeline Perro, Stephane Reculosa, Serge Ravaine, Elodie Bourgeat-Lami, and Etienne Duguet. Design and synthesis of janus micro- and nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 15 :3745–3760, 2005.
- [175] J. Hu, S. Zhou, Y. Sun, X. Fang, and L. Wu. Fabrication, properties and applications of janus particles. *Chem. Soc. Rev.*, 41 :4356–4378, 2012.
- [176] F. Wang, N. Phonthammachai, K. Y. Mya, W. W. Tjiu, and C. He. Peg-poss assisted facile preparation of amphiphilic gold nanoparticles and interface formation of janus nanoparticles. *Chem. Commun.*, 47 :767–769, 2011.
- [177] P. Mulvaney, M. Giersig, T. Ung, and L. M. Liz-Marzan. Direct observation of chemical reactions in silica-coated gold and silver nanoparticles. *Advanced Materials*, 9(7) :570–575, 1997.
- [178] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, , and S. Sun. Dumbbell-like bifunctional  $Au-Fe_3O_4$  nanoparticles. *Nano Letters*, 5(2) :379–382, 2005.
- [179] B. E. Brinson, J. B. Lassiter, C. S. Levin, R. Bardhan, N. Mirin, and N. J. Halas. Nanoshells made easy : Improving au layer growth on nanoparticle surfaces. *Langmuir*, 24(24) :14166–14171, 2008.

## Bibliographie

---

- [180] S. Link, , and El-Sayed M. A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21) :4212–4217, 1999.
- [181] T. Pham, J. B. Jackson, N. J. Halas, , and T. R. Lee. Preparation and characterization of gold nanoshells coated with self-assembled monolayers. *Langmuir*, 18(12) :4915–4920, 2002.
- [182] M. D. McConnell, M. J. Kraeutler, C. H. Yang, and J. Composto. Patchy and multi-region janus particles with tunable optical properties. *Nano Letters*, 10(2) :603–609, 2010.
- [183] R. A. Marks and A. M. Glaeser. Effects of phase fraction on phase morphology and triple junction configuration in anisotropic systems. *Acta Materialia*, 60(11) :4563 – 4574, 2012.
- [184] A. M. Mebed and J. M. Howe. The effect of interfacial energy and phase fraction on the particle shape and the dihedral angles in two-phase small particles containing a cusp-oriented interface; computational model. *Journal of Materials Science*, 42(23) :9504–9510, 2007.
- [185] F. Wakai, D. V. Louzguine-Luzgin, and T. Kuroda. A microscopic model of interface-reaction-controlled sintering of spherical particles of different phases. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(8) :1663–1671, 2009.
- [186] F. Djurabekova and K. Nordlund. Atomistic simulation of the interface structure of si nanocrystals embedded in amorphous silica. *Phys. Rev. B*, 77 :115325, 2008.
- [187] P. Kroll and H. J. Schulte. Nano-sized crystals of silicon embedded in silica glass : large scale models and aspects of the electronic structure. In *MRS Proceedings*, volume 958, pages 0958–L07. Cambridge Univ Press, 2006.
- [188] J.M. Howe, A.M. Mebed, K. Chatterjee, P. Li, M. Murayama, and W.C. Johnson. Effect of phase fraction on the tri-junction in two-phase nanoparticle systems. *Acta Materialia*, 51(5) :1359 – 1372, 2003.

## Bibliographie

---

- [189] K. D. Malviya and K. Chattopadhyay. Synthesis and mechanism of composition and size dependent morphology selection in nanoparticles of Ag-Cu alloys processed by laser ablation under liquid medium. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(24) :13228–13237, 2014.





## Résumé

Le silicium, brique élémentaire de la microélectronique en raison grâce à la bonne maîtrise de sa technologie, ne peut être utilisé directement pour toutes les applications optoélectroniques et photoniques en raison de ses propriétés physiques. L'enjeu technologique est de développer une optoélectronique et une photonique « tout silicium ». Dans le cadre de cette thèse, nous étudions une approche prometteuse permettant de contourner le problème via le dopage du matériau par des ions de terres-rares, optiquement actifs. En effet, plusieurs études ont montré que les ions de terres rares dilués dans une matrice de silice contenant des nanoparticules de silicium est un système d'intérêt particulier pouvant mener à des nouveaux dispositifs optiques. Cependant les propriétés optiques des terres rares dépendent fortement de la microstructure du matériau (nature et concentration du dopant, localisations dans la matrice hôte, nature de la matrice, ...). Afin d'appréhender l'ensemble des mécanismes structuraux contrôlant la nanostructure, nous avons utilisé la sonde atomique tomographique. Deux terres rares différentes ont été étudiées (cérium et erbium). Nous avons pu mettre en évidence un mécanisme complexe de précipitation des ions de terres rares et du silicium en excès dépendant fortement des paramètres d'élaboration. Ce mécanisme de précipitation conduit parfois à la formation des nanoparticules de type « snowman ». Un modèle analytique, basé sur un bilan des énergies de surface, a été développé afin de justifier cette configuration particulière. Ces résultats nous ont permis d'expliquer l'évolution atypique des propriétés optiques obtenues par la photoluminescence.

**Mots clés :** nanoparticules de silicium, terres rares, silicates, sonde atomique tomographique, photoluminescence, couches minces, précipitation, photonique.

## Abstract

As a material of choice in the modern microelectronics, silicon has attracted increasing attention in the last decade with the aim to integrate both optoelectronic and microelectronic functionalities on a same silicon chip. Due to its physical properties, bulk silicon is a poor light emitter. The development of an efficient silicon based light emitter is therefore a challenging issue. Rare earth ions incorporated silicon nanoparticles in silica thin films have emerged as promising route to obtain light from Si-based materials. However, the light emission in such system is strongly dependent on the microstructure (nature and content of the dopant, localizations in the host matrix, nature of the matrix, etc.). In order to understand all the structural mechanisms controlling the nanostructure, in this work, we used atom probe tomography. Two different rare earths elements were studied (cerium and erbium). We have been able to demonstrate a complex precipitation mechanism of rare earth ions and excess silicon depending strongly on the elaboration parameters. This precipitation mechanism sometimes leads to the formation of snowman-like nanoparticles. An analytical model, based on surface energies, has been developed to justify this particular configuration. These results allowed us to explain the atypical evolution of the optical properties studied by photoluminescence.

**Keywords:** silicon nanoparticles, rare earth, silicates, atom probe tomography, photoluminescence, thin films, precipitation, photonic.