

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE ALGER**



Faculté de physique

THESE

Présentée par

Ouiza MOUHEB

Pour l'obtention du grade

MAGISTER

En physique

Option: physique des matériaux

***Caractérisation par photoluminescence des films
de silicium amorphe Hydrogéné dopés in situ en
erbium et déposés par pulvérisation D.C.***

Soutenue le 18 juillet 2004 devant la commission :

Président :	Mr A.C. CHAMI	Professeur FP / U.S.T.H.B
Examineurs :	Mr M. AOUCHER	Professeur FP / U.S.T.H.B
	Mme A. RAHAL	Maître de Conférences FP / U.S.T.H.B
	Mr H. AMMI	Chargé de Recherche C.R.N.A
Directeur de thèse:	Mr M. KECHOUANE	Maître de Conférences FP / U.S.T.H.B

A mes parents

Ma sœur Djamila, et ma nièce Maria

A mes frères Said, Mustapha, Mohamed et Hamid

Remerciements

Ce travail a été effectué à la faculté de physique, au sein du laboratoire couches minces et semi-conducteurs sous la direction de Monsieur Mohamed KECHOUANE.

Je tiens à lui témoigner ma profonde gratitude et lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir constamment orientée, conseillée et encouragée tout au long de ce travail.

Je voudrais remercier Monsieur Moussa AOUCHER, Professeur à FP/USTHB, Directeur de l'équipe « couches minces et semi-conducteurs », de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et accepté d'examiner ce travail en participant au jury.

Je remercie Monsieur Ahmed Chafik CHAMI, Professeur à FP/USTHB, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie vivement Madame Abba RAHAL, Maître de Conférences FP / U.S.T.H.B, pour ses conseils et l'intérêt qu'elle a porté à mon travail en acceptant de participer à mon jury.

Que Monsieur H. AMMI, Chargé de Recherche C.R.N.A, trouve ici mes plus vifs remerciements pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées à l'institut de physique "Gleb Wataghin", (Bresil), au laboratoire des matériaux dirigé par le professeur Leandro R.TESSLER.

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur Leandro R.TESSLER, Monsieur Daniel BIGGEMAN et toute l'équipe pour leur aide

SOMMAIRE

INTRODUCTION	3
CHAPITRE I : LE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE : DEPOT ET DOPAGE	4
I.1 – LE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE	5
I.1.1 – Le silicium amorphe	5
I.1.2 - Particularités du silicium amorphe	6
I.1.3 – Applications	7
I.1.4 – Matériau a- Si:H (rôle de l'hydrogène)	7
I.1.5 - Propriétés électroniques du silicium amorphe	8
I.1.5.1- Les queues de bandes	9
I.1.5.2- Les niveaux profonds	9
I.1.6 - Propriétés optiques du silicium amorphe hydrogéné	10
I.2 – ETUDE DES TERRES RARES	13
I.2.1- Description théorique des ions de terres-rares	13
I.2.2 - Les niveaux énergétiques	14
I.2.3 - Niveaux d'énergie de l'ion erbium Er^{3+} dans une matrice solide	17
I.2.4 - Transitions électronique	19
I.3 -CONDITIONS EXPERIMENTAL DE DEPÔT ET DE DOPAGE	21
I.3.1- Méthode de dépôt	21
I.3.2- Dispositif expérimental et conditions de dépôt	22
I.4 - DOPAGE DES FILMS DE a-Si:H EN ERBIUM	23
I.4.1 - Présentation des échantillons	24
I.4.2 – Recuit thermique des films sous flux d'oxygène	24
I.5 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I	26
CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES FILMS	29
II.1 – INTRODUCTION	30
II.2 - L'ANALYSE PAR RETRODIFFUSION RBS (Rutherford Back Scattering)	30
II.2.1- Principes de base de RBS	31
II.2.2- Montage expérimental	32
II.3 - ANALYSES PIXE (Particule Induced X-ray Emission)	34
II.4 - LA SPECTROMETRIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES SIMS	36
II.4.1 - Principe de la méthode	36
II.4.2 - Dispositif expérimental	37
II.5 - TRANSMISSION OPTIQUE	38

II.5.1 - Principe de la méthode	38
II.5.2- Procédure utilisée pour la détermination des paramètres	39
II.6 - LES MESURES DE RESISTIVITE ELECTRIQUE	42
II.6.1 –Principe de la méthode	42
II.6.2. Détermination de la résistivité	43
II.6.3- Dispositif expérimental	46
II.7 - LA PHOTOLUMINESCENCE	46
II.7.1- Introduction	46
II.7.2 - Processus de recombinaisons radiatives	47
II.7.3 - Photoluminescence dans les ions erbium	50
II.7.4 - Excitation des ions erbium Er^{3+} dans la matrice a-Si :H	50
II.7.5 - Conditions expérimentales de mesure de la photoluminescence	52
II.8 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II	54
CHAPITRE III : CARACTERISATION DES FILMS DE SILICIUM AMORPHE	55
HYDROGENE DOPES ET NON DOPES ERBIUM DISCUSSION DES RESULTATS	
OBTENUS A PARTIR DES DIFFERENTES TECHNIQUES	
III.1 - RESULTATS DES ANALYSE RBS	56
III.2 - ANALYSES PIXE	57
III.3 – ANALYSES SIMS	57
III.4 - TRANSMISION OPTIQUE	60
III.4.1 - Détermination du gap optique et du coefficient d'absorption	60
III.4.2 - Variation du gap moyen	61
III.4.3 - Variations du gap optique et de l'indice statique	62
III .4.4 - Effet du recuit thermique sur l'indice et le gap	63
III.4.5 - Variation du gap optique en fonction de la pression de l'hydrogène	65
III.5 – MESURES DE LA RESISTIVITE PAR LA METHODE DES QUATRE POINTES	66
III.5.1 - Variation de la constante de temps de fonction du gap de Tauc	69
III.5.2 - Effet du recuit	70
III.6 – PHOTOLUMINESCENCE	72
III.6.1 – Photoluminescence à 15K	73
III.6.2 – Influence de la température de mesure	74
III.6.3 – Influence de la température de mesure « Quenching thermique »	75

III.6.4 - Effet de la puissance excitatrice du laser	77
III.7- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III	80
CONCLUSION GENERALE	81

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1: Structure cristalline et amorphe	6
Figure I.2: diagrammes de bande du silicium amorphe hydrogéné et du silicium cristallin	10
Figure I.3: Spectre d'absorption optique d'une couche de a-Si :H	11
Figure I.4: Détermination du gap de TAUC pour une couche mince de silicium amorphe hydrogéné	12
Figure I.5: Position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique	13
Figure I.6: Diagramme des niveaux énergétiques des ions d'erbium Er^{3+}	16
Figure I.7 : Levées de dégénérescence induites par les différentes interactions dans l'ion libre Er^{3+} et soumis à un champ cristallin	18
Figure I.8 : Transitions radiatives et non radiatives entre sous niveaux et niveaux de la couche $4f^{11}$ de l'ion Er^{3+}	20
Figure I.9 : Groupe de dépôt du silicium amorphe hydrogéné	23
Figure I.10: Co-pulvérisation (Si, Er) plasma ($Ar+H_2$)	24
Figure I.11: Schéma du modèle des clusters Er-O formés dans le a-Si : H	25

CHAPITRE II

Figure II.1 : Schéma simplifié d'une expérience de diffusion Rutherford	31
Figure II.2 : Dispositif expérimental de la RBS	33
Figure II.3 : Schéma des mécanismes d'ionisation	35
Figure II.4 : Schéma de la pulvérisation de la surface de la cible.	36
Figure II.5: Schéma de principe d'un analyseur SIMS IMS3F Cameca	37
Figure II.6 : Spectre de transmission optique	38
Figure II.7 : Schéma de mesure de la résistivité par la méthode de quatre pointes	42
Figure II.8 : Schéma des lignes de courant (a) équipotentielles (b) d'une couche très mince	43
Figure II.9 : Transitoires de tension : 4 Pointes	45
Figure II.10: Dispositif expérimental de mesure de la résistivité par la méthode quatre Pointes	46
Figure II.11: Schéma de recombinaison bande à bande	48

Figure II.12 : Schéma des processus de recombinaisons	49
a) donneur – accepteur	49
b) exciton – bande de valence	49
Figure II.13: Schéma des processus de recombinaisons	50
a) donneur neutre- trou libre	50
b) électron libre – accepteur neutre	50
Figure II.14 : Excitation directe des ions erbium dans le silicium amorphe hydrogéné	51
Figure II.15 : Modèle relatif aux mécanismes d'excitation indirecte des ions erbium Er^{3+} dans le silicium amorphe hydrogéné	52
Figure II.16: Schéma du dispositif expérimental de photoluminescence	53
CHAPITRE III:	
Figure III.1 : Spectre de rétro diffusion, des ions hélium à 2 MeV d'un film de a-Si:H/verre dopé erbium (échantillon X15).	56
Figure III.2: Spectre PIXE obtenus sur un échantillon de a-Si:H dopé erbium	57
Figure III.3: Spectre SIMS profils de distribution de l'erbium, l'hydrogène et l'oxygène	58
Figure III.4: Variation de la racine carrée de $(\alpha \cdot h\nu)$ en fonction de l'énergie $h\nu$	60
Figure III.5: Variations gap moyen fonction du gap de T_{auc}	62
Figure III.6: Variations de l'indice statique n_s en fonction du gap de T_{auc}	63
Figure III.7: Effet du recuit thermique	64
Figure III.8 : Variation du gap optique en fonction P_{H_2}	66
Figure III.9 : Transitoires de tension : 4 Pointes	67
Figure III.10 : Variation de la constante de temps en fonction du gap de T_{auc} ,	68
Figure III.11: Variation de la résistivité électrique, en fonction du gap optique	69
Figure III.12: Variation de la résistivité électrique en fonction du gap optique E_T , effet du recuit thermique	71
Figure III.13: Spectres de PL à 15K	74
Figure III.14: Spectres de PL à différentes températures	75
Figure III.15: Variation de l'intensité normalisée du pic PL à 1538 nm en fonction de la température	76
Figure III.16 : Variation de l'intensité normalisée des pics de PL à 1538 et 1549,6nm en fonction de température	76

Fig.III.17 : Variation de l'intensité de PL, à 1.538 μm , en fonction de la puissance de la raie Laser	77
Fig.III.18 : Variation de l'intensité de PL, à 1.538 μm , en fonction de la puissance de la raie Laser	78

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Paramètres de dépôt	
Tableau I.2: Présentations des séries d'échantillons étudiés	24
Tableau I.3: Paramètres de recuit thermique	25
Tableau II.1 : Conditions expérimentales de mesures par photoluminescence	53
Tableau III.1: Grandeurs expérimentales des films de a-Si:H(Er) déposés à 100 et 240°C recuit à 290°C pendant ½ obtenus par les techniques RBS, SIMS et PIXE	59
Tableau III.2: Grandeurs expérimentales des films dopés et non dopés en erbium et déposés à 100 et 240°C recuit à 290°C pendant ½ obtenus par transmission optique et la méthode 4 pointes.	72
Tableau III.3: Paramètres des échantillons étudiés par photoluminescence.	73
Tableau III.4: Grandeurs expérimentales obtenus par les différentes techniques de caractérisation	79

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le dopage à l'erbium de semi-conducteurs est très connu pour favoriser la luminescence à 1,55 μm , idéale pour les télécommunications utilisant des fibres optiques en silice, qui présentent un minimum de pertes à cette longueur d'onde. Il offre des perspectives intéressantes grâce à une luminescence indépendante de la nature de la matrice-hôte dans laquelle est incorporée la terre rare. Le grand intérêt dans la luminescence des ions Er^{3+} est de trouver un semi-conducteur à partir duquel des diodes électroluminescentes ou des diodes laser peuvent être réalisées.

Toutefois, on se heurte à un certain nombre de problèmes dans les semi-conducteurs cristallins, tels que la solubilité de l'erbium pour les forts niveaux de dopage, et une forte décroissance de la luminescence avec la température (appelé couramment quenching de la luminescence), celle-ci devenant beaucoup moins efficace à température ordinaire (autour de 300 K) qu'à la température de l'azote liquide.

La quantité maximale d'erbium pouvant être incorporée dans la matrice semi-conductrice, sans montrer un phénomène d'auto-extinction de la luminescence par concentration, est un facteur important rentrant lors de la conception des dispositifs optiques à base d'erbium. Un des problèmes majeurs sera d'introduire les impuretés d'erbium, dans des matrices semi-conductrices bien choisies, en concentration suffisamment importante (de quelques pour cent) et selon une distribution en profondeur de l'ordre du micron.

L'utilisation d'une matrice amorphe pourrait permettre de surmonter ces problèmes, ce qui justifie l'intérêt porté depuis peu par certaines équipes de recherche au dopage du a-Si:H par l'erbium. Le silicium amorphe hydrogéné utilisé comme matrice-hôte pour l'incorporation de l'erbium répond d'une part, aux exigences imposées pour une luminescence efficace de la terre rare dans les matrices isolantes, et présente d'autre part l'avantage d'avoir un caractère semi-conducteur avec un gap modulable par l'incorporation de l'hydrogène et de l'oxygène nécessaire dans le processus d'activation optique des centres Er^{3+} , et conduisant à une augmentation appréciable du rendement de la luminescence. Cette propriété découle du fait que la luminescence est favorisée par un environnement isolant autour de la terre rare ainsi que par la présence de ligands électronégatifs. Ce matériau semi-conducteur peut être facilement déposé en couches minces, avec l'utilisation de diverses techniques de dépôt (pulvérisation RF et continue, décomposition du silane), sur des substrats de silicium ou de verre. D'un point de vue technologique, il est intéressant de noter que des concentrations élevées en erbium peuvent être incorporées dans le a-Si:H par pulvérisation cathodique RF et continue.

Dans cette étude, nous montrons la faisabilité de la technique de pulvérisation D.C. assisté d'un magnétron qui permet des forts taux de dopage en erbium (1%) et ceci pour palier aux limitations dues à l'implantation ionique.

CHAPITRE I

LE SILICIUM AMORPHE HYDROGÉ: DÉPÔT ET DOPAGE

I.1 – LE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE

I.1.1 – Le silicium amorphe:

Le silicium amorphe est un matériau qui fait l'objet d'un intérêt croissant et ce, depuis les années 70, principalement à cause de son faible coût de fabrication et à la possibilité qu'il offre de pouvoir être déposé en couches minces et sur des grandes surfaces, permettant ainsi d'envisager des applications multiples dans le domaine de la microélectronique, dans la réalisation de cellules photovoltaïque et de détecteurs.

Cette caractéristique, additionnée à la facilité de fabrication et à la possibilité de le déposer sur des substrats de formes variées en font un matériau très intéressant pour plusieurs applications industrielles (couches protectrices, conversion photovoltaïque (diode Schotkky, PIN), adressage d'écrans plats (transistors, structures MIS.....)

La structure amorphe signifie "pas d'ordre à grande distance"; néanmoins, les études expérimentales [1] ont montrés qu'un certain ordre existe à courte distance.

Malgré l'absence de symétrie de translation, un semi-conducteur amorphe est tout de même caractérisé par une certaine structure de bandes avec bande de valence, bande de conduction et bande interdite. La qualité d'un semi-conducteur amorphe est reliée au nombre et à la position des états localisés compris dans la bande interdite.

La figure I.1 montre une comparaison entre la structure cristalline et la structure amorphe. Cette figure met en évidence l'existence de défauts de la structure amorphe, qui forment des centres de recombinaison pour les porteurs libres. Dans le cas du silicium amorphe hydrogéné, un certain nombre de liaisons pendantes sont saturées avec un atome d'hydrogène. Cette structure le différencie du silicium cristallin, tant par les possibilités nouvelles qu'elle offre, que par ses caractéristiques optoélectroniques.

L'élément structural de base du silicium amorphe reste identique à celui du silicium cristallin c'est le tétraèdre et la rupture de la périodicité proviennent justement de la désorientation de ses tétraèdres (variation d'angles) et la variation des distances entre atomes de silicium mais également des liaisons brisées.

Un semi-conducteur amorphe, bien que pur chimiquement présente néanmoins de très nombreux défauts dans la bande interdite. Ceci est du à l'irrégularité ou certaines liaisons chimiques ne peuvent pas être satisfaites pour des raisons géométriques : distorsion des longueurs et des angles de liaisons d'où l'existence dans le matériau d'un certain nombre de défauts de nature diverse.

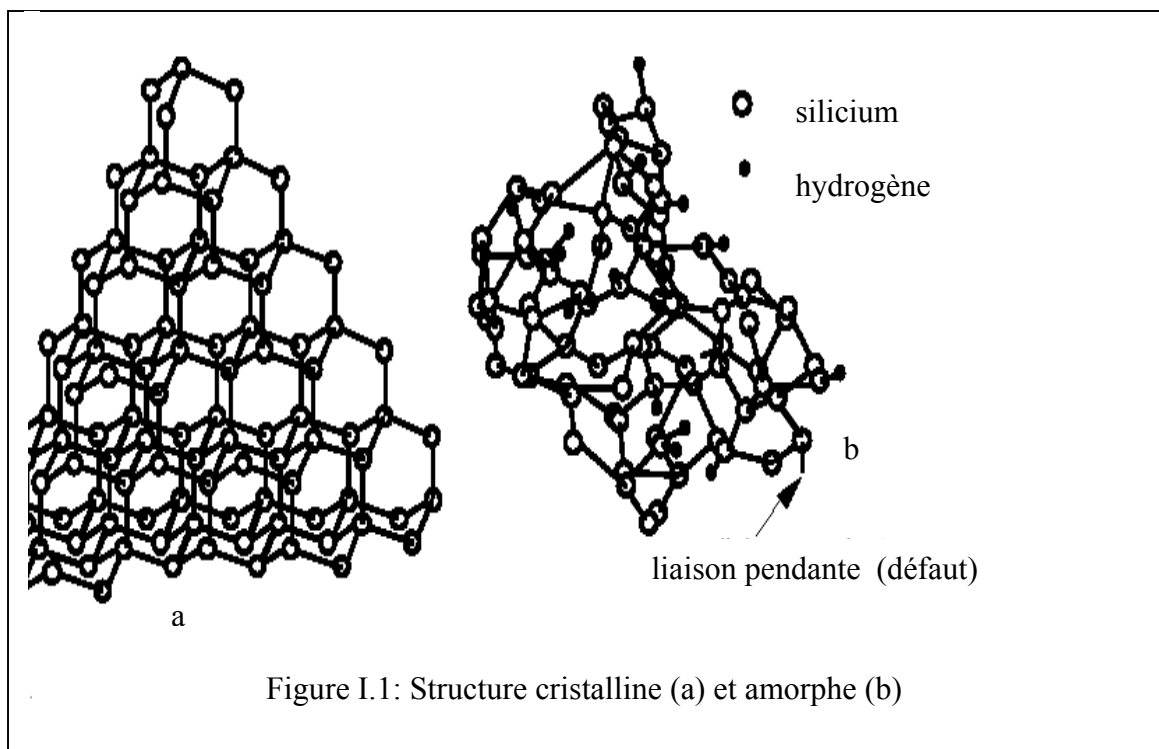
Ces défauts sont de type étendu, correspondant généralement à des zones allongées de fortes densités [2, 3] ou à des cavités [4, 5]. On rencontre aussi dans le silicium amorphe des lacunes [6], des impuretés [7] et surtout des liaisons pendantes en concentration avoisinant

10^{20} cm^{-3} , réparties aléatoirement dans le volume, comme le montrent des mesures de résonance paramagnétique électronique [8,9].

La présence en grand nombre de ces défauts dans le silicium amorphe (a-Si), affecte considérablement la stabilité des propriétés physiques du matériau.

La réduction de ces défauts peut se faire lors du dépôt ou bien en procédant à des cycles de recuit [10], leur permettant de diffuser dans le volume et de se combiner entre eux ou de disparaître.

La qualité d'un semi-conducteur amorphe est liée au nombre et à la position des états localisés dans la bande comprise dans la bande interdite.



1.1.2 - Particularités du silicium amorphe:

Le silicium amorphe est un matériau souvent comparé au silicium cristallin car il est formé du élément chimique (le silicium), et qu'il fait aussi partie de la famille des semi-conducteurs.

Le silicium amorphe se distingue du silicium cristallin par des avantages, tels que :

- La possibilité de le déposer sur des grandes surfaces; il n'y a plus la limitation de la taille du wafer (macro électronique),

- la possibilité de le déposer sur des surfaces non planes : intéressant pour la déposition sur des cylindres ou des sphères (axes de symétrie),
- la facilité de fabrication et la technologie à basses températures ($<300^{\circ}\text{C}$),
- la forte absorption de la lumière visible
- la faible dégradation par les rayons X,
- la largeur de la bande interdite (gap) plus élevée (autour de 1,7 eV contre 1,12 eV pour le silicium cristallin).

Le silicium amorphe hydrogéné présente trois avantages majeurs:

- Un fort coefficient d'absorption ce qui autorise de très faibles épaisseurs de l'ordre du micron,
- Une faible consommation énergétique durant le cycle de production avec un temps de retour énergétique inférieur à un an, et une aptitude à être déposé en grandes surfaces unitaires de l'ordre du m^2 d'un seul tenant, au moyen d'une technologie moins onéreuse.

1.1.3 - Applications:

La plus connue de ces applications est la cellule photovoltaïque; utilisée le plus souvent dans des alimentations qui nécessitent de petites puissances, ce type de cellule solaire est assez répandu dans les calculatrices, les montres ou les chargeurs de batteries.

Les trois autres applications actuellement en production industrielle grandissante sont :

- Les applications téléfax: il est possible de structurer une ligne de détecteurs qui couvre la largeur de la page (l'optique de focalisation n'est plus nécessaire).
- Les applications de Xérophographie (photocopie et impression laser): tant pour les photocopieuses que pour les imprimantes laser, le silicium amorphe est actuellement utilisé dans certains modèles de la firme Canon comme matériau photoconducteur.
- Les écrans plats (technologie TFT) : le silicium amorphe est actuellement utilisé de plus en plus dans la confection d'écrans d'ordinateurs portables; la possibilité d'utiliser de grandes surfaces, ainsi que la technologie des transistors en couches minces (TFT), rend cette dernière application pratique réalisable avec le silicium amorphe.

1.1.4 - Matériau a-Si:H , effet de l'hydrogénation

Le silicium amorphe non hydrogéné possède trop de liaisons pendantes qui donnent des états profonds dans la bande interdite.

Ceci le rend malheureusement inutilisable pour la fabrication des dispositifs électroniques : en particulier, il n'est pas possible de le doper.

Une méthode pour diminuer la quantité de défauts consiste en l'hydrogénation du silicium amorphe lors de sa fabrication. L'hydrogène passive les liaisons pendantes, et ce en établissant des liaisons covalente avec un atome de silicium (SiH , SiH_2 , SiH_3 ou $(\text{SiH}_2)_n$) [11] ce qui permet de réduire (de 3 à 4 ordres de grandeurs) le nombre d'états localisés, situés dans la bande interdite. Les liaisons pendantes du silicium amorphe jouent un rôle important sur ses propriétés électroniques; ceux-ci introduisent des niveaux profonds dans la bande interdite qui agissent comme pièges. L'hydrogène permet de les combler par des liaisons Si-H. Ces derniers vont introduire des états électroniques plus près des bandes de conduction, qui pourront contribuer plus aisément à la conductivité du matériau [12,13].

Il a été constaté que la quantité d'hydrogène nécessaire pour l'obtention d'un matériau ayant de bonnes propriétés semi-conductrices (entre 5 et 10%) dépasse considérablement celle permettant la saturation des liaisons non satisfaites (0.1%) dans le silicium. Le rôle de l'hydrogène présent dans les couches n'est donc pas uniquement de supprimer les liaisons libres de silicium, mais aussi compenser d'autres défauts. L'hydrogène occupe donc des sites en brisant des liaisons faibles ou fortement distordues du silicium (Si-Si) puis en les substituant par les liaisons Si-H, Si-H₂ et Si-H₃ plus fortes, le gap se trouve ainsi élargi.

L'effet de l'hydrogène est donc de stabiliser le matériau, en diminuant les contraintes. En plus, la petite taille de l'hydrogène lui permet de relaxer la matrice de silicium sans laisser de déformations importantes, le désordre du matériau amorphe se trouve donc diminué.

Les propriétés optiques et électriques du a-Si:H sont très sensible au contenu d'hydrogène et à la manière dont il est lié [14].

1.1.5 - Propriétés électroniques du silicium amorphe hydrogéné

En se basant sur les résultats expérimentaux de plusieurs auteurs et sur les travaux d'Anderson [15], Mott et Davis [16] proposent un modèle de densité pour le silicium amorphe. On rapporte sur le figure I.2 une illustration de la densité d'états notée $g(E)$ admise pour le silicium amorphe hydrogéné. Le schéma de bandes d'énergies permises et interdites pour les états étendus est conservé.

1.1.5.1. Les queues de bandes

Les états localisés apparaissent comme un prolongement à l'intérieur du gap des deux bandes de valence et de conduction.

Ces états appelés queue de bande de valence (QBV) et queue de bande de conduction (QBC) sont induits par les fluctuations (des angles et des longueurs de liaisons Si-Si) autour des paramètres géométriques de la structure tétraédrique.

Leurs densités d'états sont décrites par des décroissances exponentielles, vers l'intérieur du gap, à partir du bord de la bande de valence (E_v) et de la bande de conduction (E_c) et s'écrivent :

$$g(E) = N_c \exp \frac{E-E_c}{KT_c} \quad \text{Pour la QBC} \quad (1)$$

$$g(E) = N_v \exp \frac{E_c-E_v}{KT_v} \quad \text{Pour la QBV} \quad (2)$$

Où N_c et N_v sont les densités d'états quand $E = E_c$ et $E = E_v$ respectivement.

K est la constante de Boltzman et (KT_c) et (KT_v) sont les pentes des queues de bandes.

I.1.5.2. Les niveaux profonds

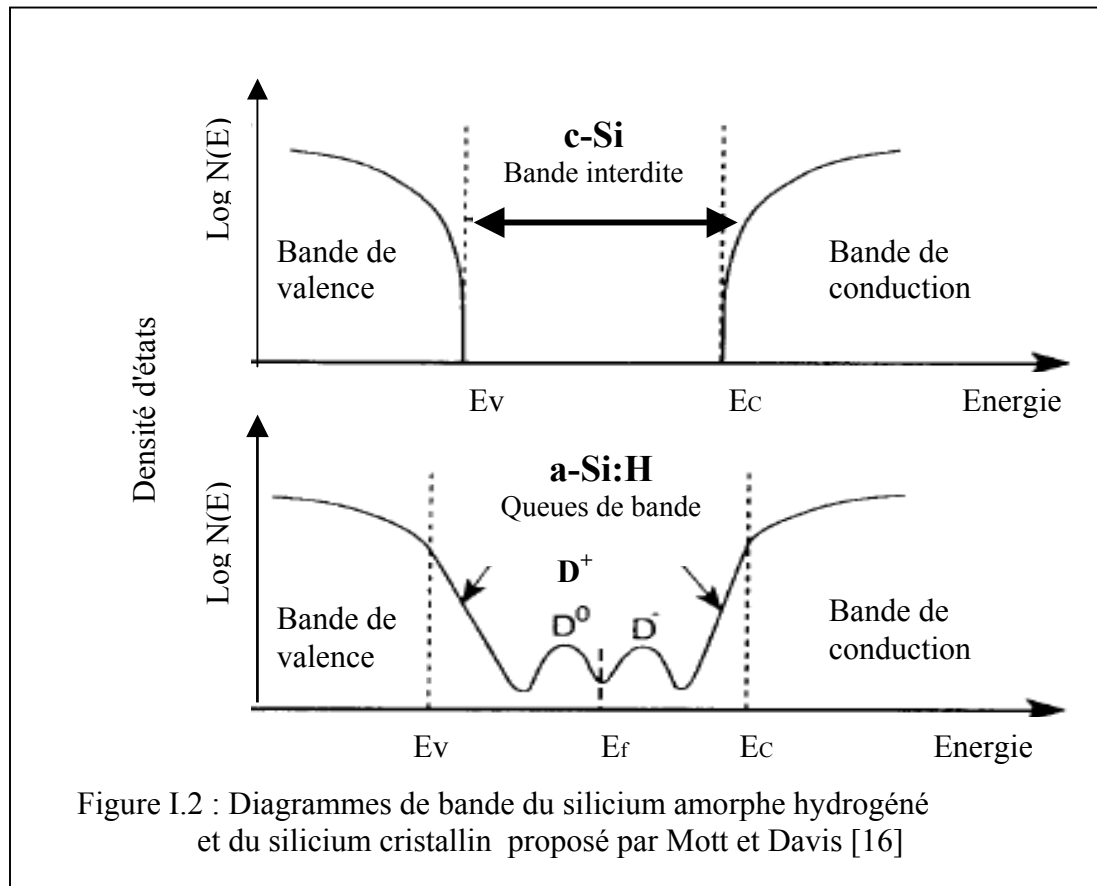
Les différences principales par rapport au silicium cristallin sont l'asymétrie des bandes de valence et de conduction et les états présents dans la bande interdite.

Ces états proviennent des défauts non saturés par l'hydrogène, notamment les liaisons pendantes qui génèrent des états localisés proches du niveau de FERMI de type donneurs ou accepteurs [17].

La liaison pendante peut être dans les trois états de charge suivants :

- positif (centre D^+) : aucun électron, elle a perdu son électron,
- neutre (centre D^0) : un électron, elle n'a que son électron,
- négatif (centre D^-) : deux électrons, elle a gagné un électron.

Il faut remarquer que ces défauts peuvent être neutres, chargés positivement ou négativement; dans le cas où ils ne sont pas neutres, ils influenceront directement la répartition du champ électrique interne.



I.1.6- Propriétés optiques du silicium amorphe hydrogéné

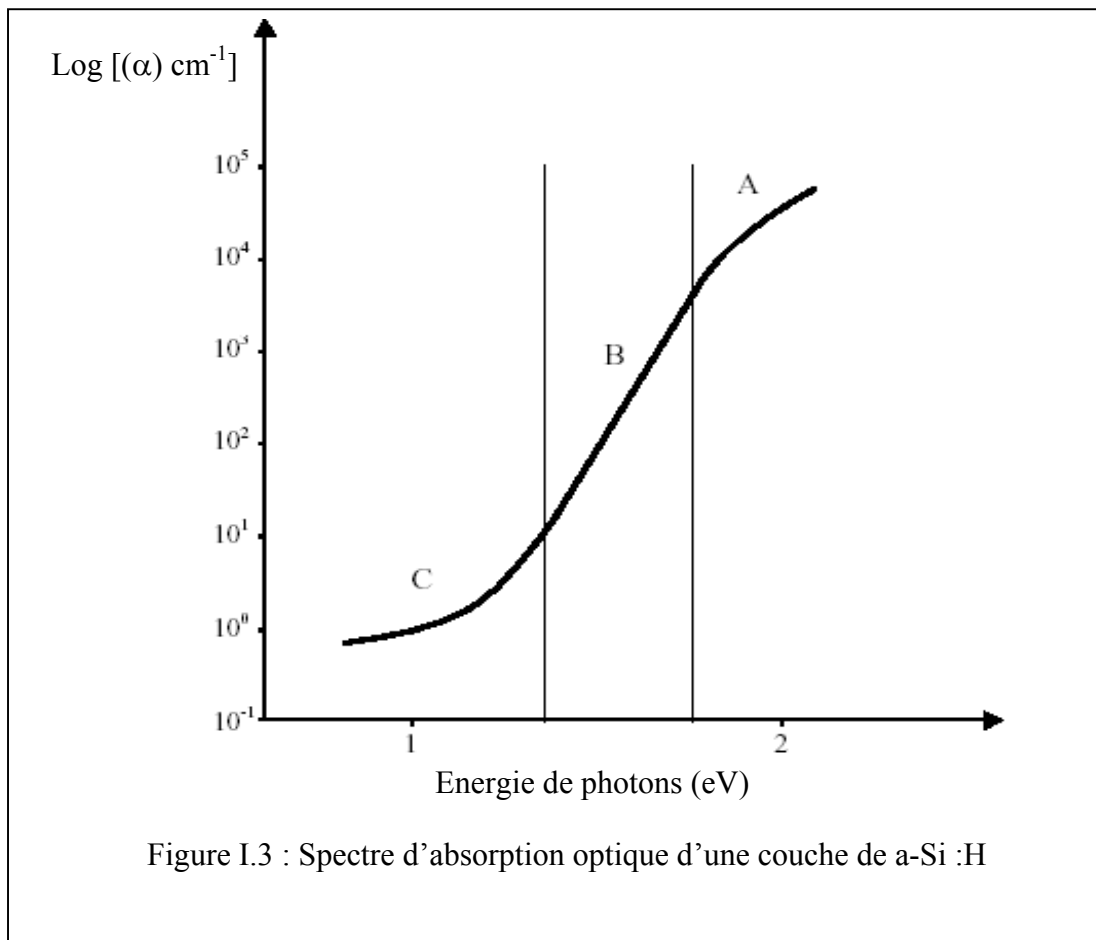
Ces propriétés sont dues aux transitions électroniques entre états énergétiques des électrons excités par l'absorption de photons. Cette absorption optique, directement liée à la densité d'états du semi-conducteur, a fait l'objet de plusieurs études théoriques.

Nous intéressons au modèle dit de TAUC [18, 19].

Nous représentons sur la figure I.3 le spectre type du coefficient d'absorption optique pour le matériau a-Si:H en fonction de l'énergie des photons.

On distingue trois régions :

- La région de forte absorption (zone A),
- La région moyenne absorption (zone B),
- La région de faible absorption (zone C).



Dans le cadre de cette étude nous nous intéressons à la région de forte absorption (zone A) qui concerne principalement les transitions entre les états étendus de la bande de valence et de la bande de conduction.

Le coefficient d'absorption dans cette zone est donné par l'expression (3)

$$\alpha(h\nu) = \frac{C^{ste} (h\nu - E_T)^2}{h\nu} \quad (3)$$

E_T représente par définition le gap de TAUC [19] qui correspond au gap de mobilité dans le silicium cristallin.

La valeur de E_T est donc obtenue de l'intersection de la partie linéaire de la variation $[h\nu \cdot \alpha(h\nu)]^{1/2}$ en fonction de l'énergie $h\nu$ avec l'axe des énergies pour une absorption nulle (figure I.4).

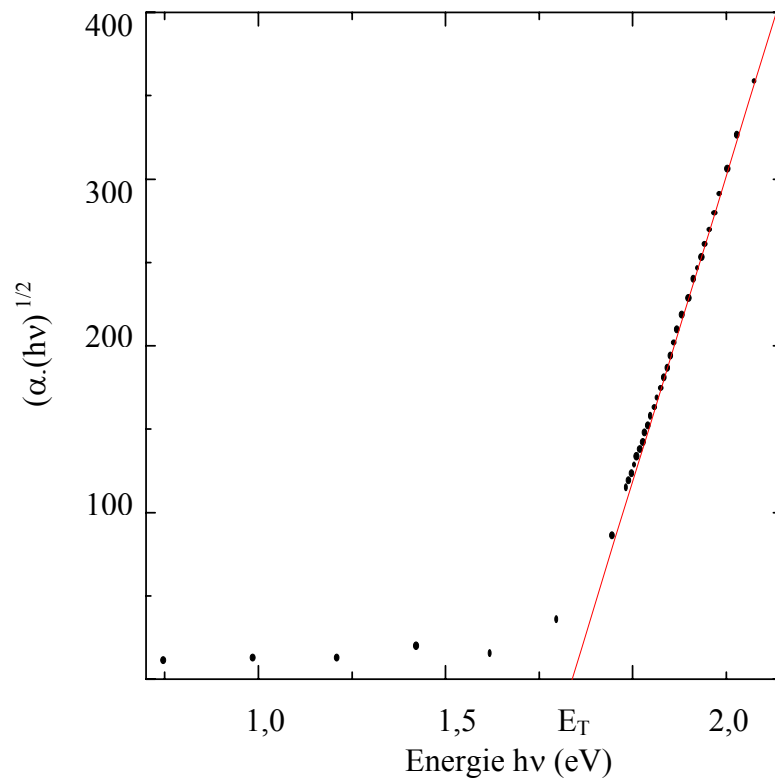


Figure I.4 : Détermination du gap de TAUC pour une couche mince de silicium amorphe hydrogéné

Plusieurs applications comme l'effet laser [20] peuvent en découler de l'incorporation des terres rares dans les solides, on compte plus de 300 couples terres rares -matrice hôte produisant

cet effet. Le plus connu est le **YAG : Nd** (Yttrium Aluminium Garnet dopé au Néodyme). Avec le développement des télécommunications, un intérêt particulier a été porté aux fibres optiques dopées terres rares [21, 22, 23].

Dans le domaine de l'absorption, certaines terres rares trivalentes permettent l'obtention de colorations très particulières mises à profit dans l'industrie du verre et de la céramique ou les terres rares entrent dans la composition des pigments (vert de praséodyme, violet au néodyme ou rose de l'erbium).

Au niveau de l'émission, les applications se sont développées, en liaison avec la disponibilité industrielle des terres rares à des puretés suffisantes : télévision couleur, éclairage fluorescent et radiographie médicale.

Une grande variété d'émissions peut être obtenue en fonction de la nature de la terre rare mise en jeu et des positions respectives des niveaux d'énergie excités ou fondamentaux.

I.2.2 - Les niveaux énergétiques:

- **L'ion libre**

Incorporée dans une matrice la

Dans une configuration stable les électrons occupent les orbitales d'énergies les plus basses.

Ces électrons une fois excités par absorption d'une radiation (bombardement ionique application d'un champ,...) adoptent des configurations énergétiques nouvelles dont la dégénérescence est très élevée mais un certain nombre d'effets vont lever cette dégénérescence ;

- L'interaction électron -noyau,
- l'interaction électron - électron,
- l'interaction magnétique spin - orbite,
- l'interaction avec le champ cristallin quand la terre est incorporée dans une matrice.

L'étude des transitions internes aux couches 4f nécessite la connaissance des différents niveaux d'énergie des ions de terres rares.

Nous ne reprendrons pas ici les méthodes de calcul désormais classiques, pour la détermination des niveaux d'énergie, néanmoins nous pouvons orienter le lecteur sur les thèses de C. L'Homer et S.Raoux [24, 25]

Inspirés des démonstrations développées dans les ouvrages de P. Caro et B.G Wybourne [26, 27] et conduisant au diagramme des niveaux énergétiques des ions d'erbium Er^{3+} dans des cristaux $\text{LaCl}_3\text{-TR}^{3+}$ que nous présentons à la figure I.6.

On introduit la notion de termes spectroscopiques pour distinguer les différents niveaux énergétiques électroniques. Chaque niveau est décrit par le nombre quantique n, par la valeur de

la résultante des moments cinétiques orbitaux L qui prend pour valeur 0, 1, 2, 3, 4, 5 et 6 et sera noté S, P, D, E, F, G, H et I; la résultante des moments cinétique de spin S et le moment cinétique total J qui varie entre $|L-S|$ et $|L+S|$ et peut prendre $2S+1$ valeurs $^{2S+1}L_J$.

La couche 4f de l'ion erbium Er^{3+} possède 11 électrons, le moment orbital électronique est compris entre -3 et +3, le remplissage se fait selon la première règle : $L=\sum l_i=6$, ce qui implique que $L=6$ qui correspond à la valeur maximale du moment cinétique orbital. Ces états seront notés I.

La résultante des moments cinétiques de spin est $S=\sum s_i=1/2+1/2+1/2=3/2$. Les valeurs de J sont $J=9/2$, $J=11/2$, $J=13/2$ et $J=15/2$ pour l'erbium. Le nombre d'électrons est 11, la couche 4f est plus qu'à moitié remplie (> 7) donc le moment cinétique total du niveau fondamental sera $J=L+S=6+3/2=15/2$

On retrouve le terme spectroscopique correspondant au niveau fondamental de l'ion Er^{3+} soit $^4I_{15/2}$ selon la règle de Hund.

m_{li}	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
Spin	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

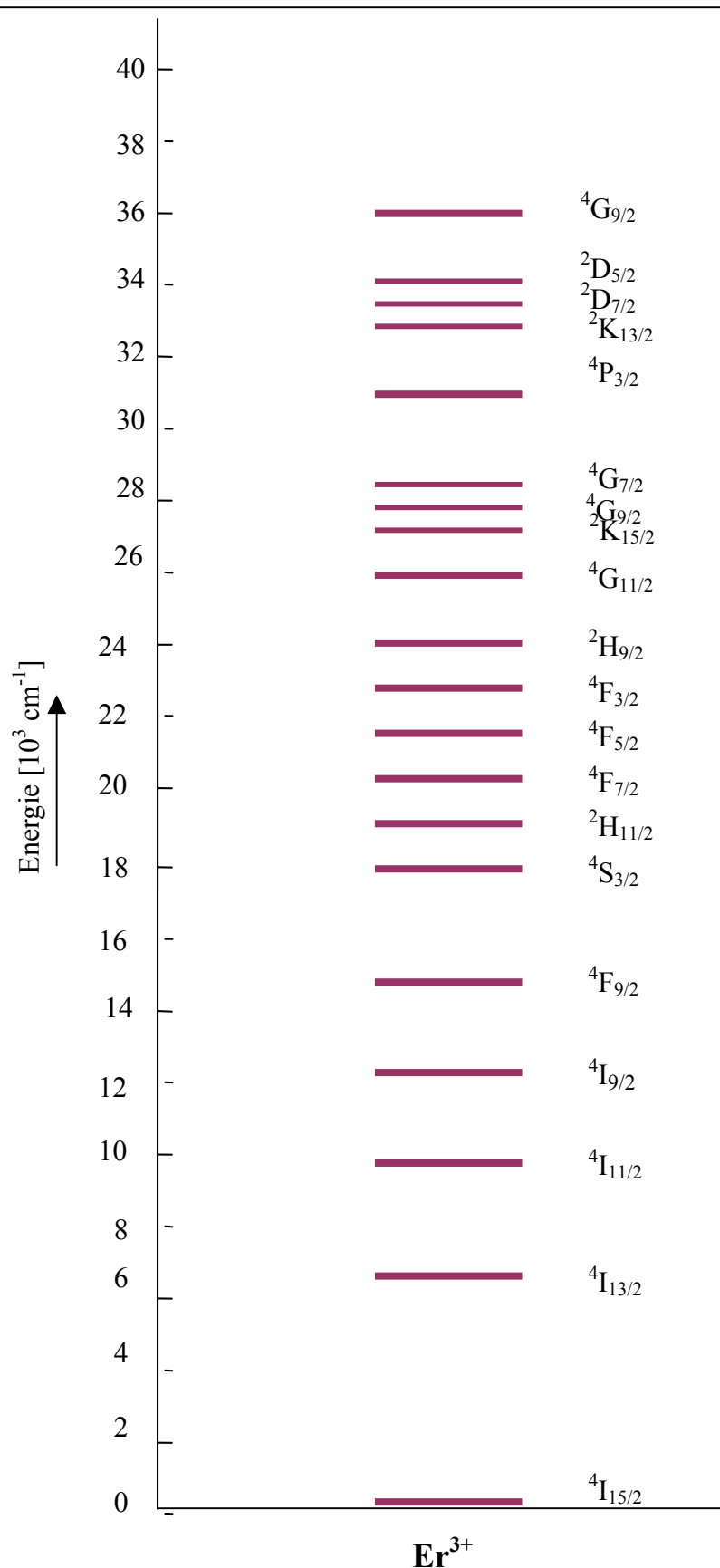


Figure I.6 : Diagramme des niveaux énergétiques des ions d'erbium Er^{3+} dans des cristaux $\text{LaCl}_3\text{-TR}^{3+}$

I.2.3 - Niveaux d'énergie de l'ion erbium Er^{3+} dans une matrice solide:

- **Influence du champ cristallin**

Les propriétés optiques remarquables des terres rares sont liées à leur structure électronique. Les niveaux électroniques 5p et 5s, saturés, font écran au niveau 4f, comme une cage de Faraday, ce qui explique la quasi-insensibilité du niveau 4f aux effets du champ cristallin. En conséquence, les transitions électroniques entre les états f se produisent entre niveaux discrets, comme dans l'ion libre (l'élargissement des niveaux par effet du champ cristallin disparaît, les absorptions ou émissions de lumière sont quasi monochromatiques).

Des études [28] sur la nature de la configuration du site de l'erbium dans le silicium, ont permis de montrer que le site tétraédrique interstitiel, dans l'état de charge $3+$ est le plus stable.

Nous nous intéressons dans ce travail aux ions erbium incorporés dans une matrice solide. Les couches 4f subissent les effets du champ cristallin qui intervient comme une perturbation faible dans le bilan énergétique. La perturbation engendrée est de nature complexe, elle peut être de type :

- Coulombienne, si on suppose que l'ion Er^{3+} est entouré d'anions possédant une certaine symétrie,
- chimique (champ de ligands) imposant des relations directionnelles privilégiées avec les proches voisins;

On traite alors l'ion erbium dans une matrice comme un ion libre puis on introduit l'effet du champ cristallin sous forme de perturbation. La prise en compte des interactions coulombiennes au sein de l'ion libre conduit à un état énergétique appelé "terme" et noté ^{2S+1}L . Le couplage spin-orbite, caractérisé par le terme J, introduit une nouvelle levée de dégénérescence des $(2S+1)(2L+1)$ états qui est ramenée à $(2J+1)$ états. Ainsi, chaque niveau énergétique sera caractérisé par le multiplet $^{2S+1}L_J$.

L'effet de la matrice hôte sur les niveaux d'énergie des ions erbium se traduit par une levée total ou partielle de la dégénérescence des $2J+1$ sous niveaux appartenant à un multiplet J (dégénéré dans l'ion libre). lorsque la symétrie du site de la terre rare est non cubique et que le nombre d'électrons de la couche 4f est impair ($\text{Er}^{3+}: f^{11}$), tous les niveaux sont doublement dégénérés. Ils sont appelés doublets de Kramers.

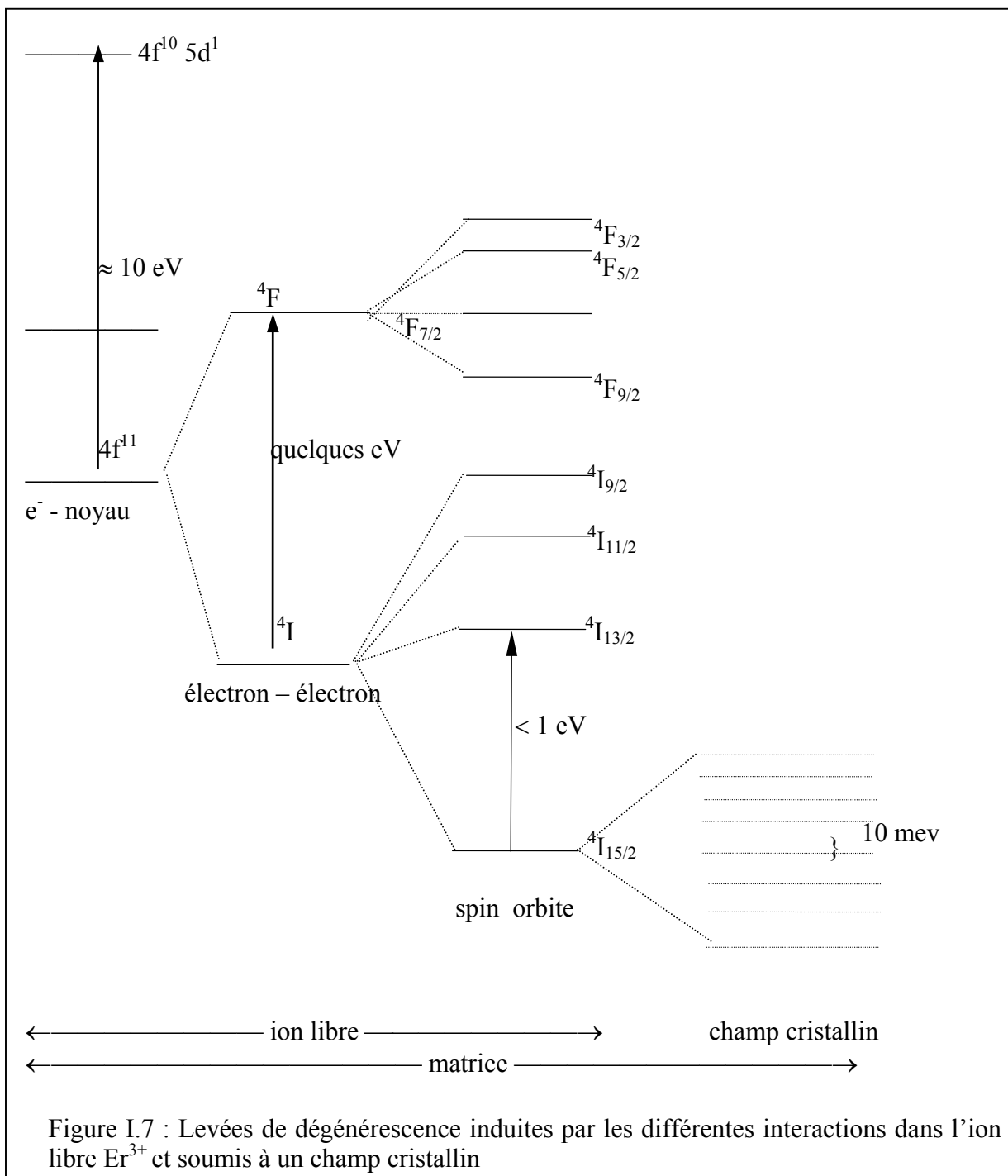
Un multiplet de l'ion libre, de moment angulaire J éclate en $J+(1/2)$ composantes Stark.

Le calcul et la position énergétique des niveaux stark est donné dans les ouvrages de G.H. Dieke [29] et J.L. Prather [30].

Les levées de la dégénérescence induites par les différentes interactions dans l'ion libre Er et soumis à un champ cristallin est illustré par la figure I.7.

Dans ce diagramme nous donnons l'ordre de grandeur des diverses perturbations. En effet l'écart énergétique entre les termes engendrés par les interactions électron - électron est de l'ordre de l'électronvolt.

L'interaction spin - orbite conduit à des écarts énergétique entre multiplets de l'ordre de l'électronvolt. Par contre les différences d'énergie entre les niveaux Stark dû à la levée de dégénérescence engendrée par le champ cristallin sont de l'ordre de la dizaine de milli électrons - volt, ce qui explique pourquoi les diverses transitions entre états L des couches internes 4f sont relativement peu influencées par la nature de la matrice hôte.



I.2.4 - Transitions électroniques :

L'interaction d'une radiation électromagnétique d'énergie $h\nu$ avec un ion de terre rare produit un changement dans la configuration énergétique des électrons de la couche 4f qui passent dans un état excité. Le retour à l'équilibre, mettant en jeu des mécanismes de recombinaisons radiatives et non radiatives dépend de la nature de l'interaction du rayonnement avec la matrice dans laquelle est incorporée la TR. Cette interaction rayonnement - électrons de la couche 4f des ions TR^{3+} ainsi que les transitions électroniques qui en résultent peuvent être attribuées en grande partie aux transitions dipolaires électriques et magnétiques.

- **Transitions radiatives :**

Les transitions dipolaires électriques (E-D) sont en général les plus intenses. Toutefois, elle sont soumises à des règles de sélection. Elles sont interdites entre niveaux de même parité, donc à l'intérieur d'une même configuration, et sont autorisées entre niveaux de parité opposée. Ainsi, dans l'ion libre TR^{3+} , les transitions dipolaires électriques entre les états 4f sont interdites par les règles de parité, et les transitions radiatives les plus intenses sont de type dipolaire magnétique (M-D), dont les règles de sélection sont plus souples que celles relatives aux transitions E-D. Cependant, lorsque le site de la TR n'est pas centro-symétrique, les transitions E-D sont autorisées dans un bon nombre de cas car l'admission de ligands ou d'états de parité opposée peut effectivement relâcher partiellement les règles de sélection E-D. Bien entendu, le champ des ligands est requis pour casser la symétrie du site de la TR et induire des états de parité opposée, pour rendre ces transitions permises. Malheureusement, les forces d'oscillateur de ces transitions, qui sont du même ordre de grandeur que pour les transitions M-D (10^{-6}), sont donc beaucoup plus faibles que celles relatives aux transitions E-D véritablement permises.

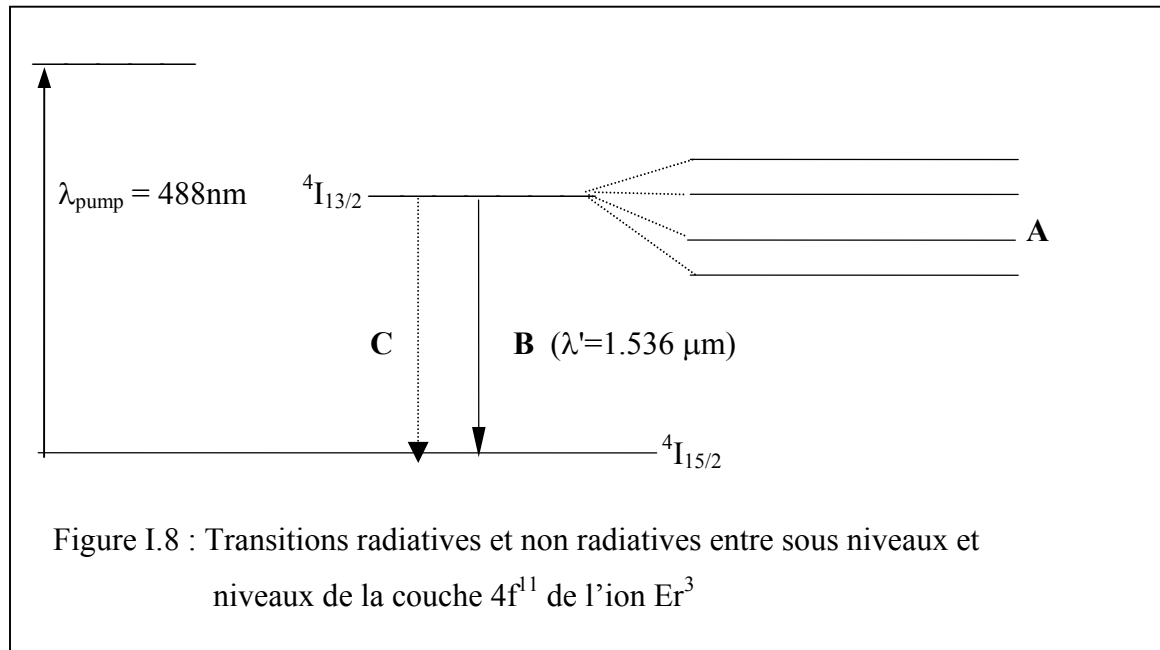
- **Transitions non radiatives :**

Les phénomènes de transfert d'énergie sont très souvent impliqués dans le mode d'excitation de la TR. Ainsi, dans les matrices isolantes (cristallines ou amorphes) le pompage optique de la TR se fait par excitation directe des niveaux énergétiques. Par contre, dans les semi-conducteurs le mode d'excitation intervient via une absorption au sein de la matrice (absorption intrinsèque) suivi d'un transfert d'énergie vers la TR (transfert indirect).

La luminescence des TR dans les semi-conducteurs, où les énergies caractéristiques des transitions internes entre les états 4f (0.806 eV pour la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+}) restent largement inférieures aux énergies de bande interdite (gap), et n'est effective que s'il y a création de porteurs dans les bandes permises. Pour expliquer cette luminescence, il est donc

nécessaire de faire intervenir des phénomènes non radiatifs permettant le transfert d'énergie vers la TR.

Sur la figure I.8, nous avons représenté les différentes transitions entre niveaux et sous-niveaux de la couche 4f de l'ion Er^{3+} , qui mettent en jeu des mécanismes de recombinaison radiative et des transferts non radiatifs.



Il faut remarquer que les émissions multi -phonons ne peuvent avoir lieu, de manière significative, qu'entre les sous -niveaux Stark d'un même ensemble ou l'écart en énergie ΔE est de l'ordre de la 100 cm^{-1} (transition A). Du fait que la probabilité d'émission multi -phonons décroît exponentiellement avec l'écart énergétique entre 2 niveaux considérés, les transitions entre 2 sous-ensembles sont radiatives (transition B) car cet écart est relativement élevé (6500 cm^{-1} entre les niveaux $4I_{13/2}$ et $4I_{15/2}$). A haute température, les transitions radiatives entre 2 sous-ensembles peuvent être assisté par phonons, qui sont responsables de l'élargissement des raies de luminescence ainsi que de la baisse de rendement de cette luminescence (transition C).

I.3-CONDITIONS EXPERIMENTALES DE DEPÔT ET DE DOPAGE

I.3.1- méthode de dépôt

Depuis 1975, des recherches intensives ont été entreprises pour utiliser le silicium à l'état amorphe, plusieurs chercheurs travaillent sur les propriétés du a-Si:H, qui sont souvent dépendants de la méthode de dépôt utilisée.

Il existe différentes méthodes de déposition de couches de silicium amorphe; une des premières à avoir été utilisée était l'évaporation thermique; le matériau déposé était de très mauvaise qualité, plein de défauts et non utilisable.

Il existe deux types de procédures pour la fabrication du a-Si:H :

- **La première méthode est la technique de «glow discharge » ou C.V.D (Chemical Vapour Deposition) :**

Le substrat sur lequel la couche va être déposée est introduit dans une chambre à vide et chauffé. Après avoir effectué un vide poussé, un gaz (le silane SiH_4 ou le disilane Si_2H_6) est introduit dans la chambre. Le gaz silane est souvent décomposé à basses pressions, par un apport d'énergie thermique [31], la technique est appelée LPCVD (Low Pressure Chemical Vapour Deposition) ou par plasma [32] ou par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition).

Les couches de silicium obtenues par LPCVD sont non hydrogénées et possèdent une densité de spin élevée ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) à cause des températures de dépôt élevées ($> 500^\circ\text{C}$) [33]. La vitesse de dépôt reste faible ($1 \text{ \AA/s}$), ce qui constitue un handicap pour les applications à l'échelle industrielle.

Le procédé PECVD consiste à exciter et à ioniser électriquement le gaz silane et créer ainsi un plasma qui engendre un dépôt de silicium. Cette technique offre la possibilité de déposer des couches de a-Si:H de bonne qualité électronique à plus grande vitesse dans lesquelles l'intensité de photoluminescences des couches de a-Si:H(Er), à $1,54 \mu\text{m}$, est importante [34].

- **La deuxième technique est la pulvérisation par plasma d'une cible solide de silicium.**

Elle consiste à bombarder une cible de silicium par un plasma d'ions d'argon afin de lui arracher ses atomes qui sont éjectés et vont se déposer sur le substrat.

Les films utilisés dans notre étude sont préparés par pulvérisation réactive d'une cible à l'aide d'un plasma ($\text{Ar} + \text{H}_2$) en continue assisté d'un magnétron. Cette technique offre la possibilité de déposer des couches du a-Si: H de bonnes qualités électroniques et à plus grande vitesse.

Il est possible de réduire en nature et en proportion les défauts présents dans la couche, en optimisant les conditions de dépôt (température des substrats, pression partielle des gaz, puissance de pulvérisation), de ce fait on augmente les vitesses de dépôt ou en effectuant des recuits thermiques après le dépôt, on tend ainsi à stabiliser la structure.

Cette méthode de dépôt développée au sein de notre laboratoire a fait l'objet de plusieurs thèses et de travaux de recherche. Pour plus d'informations sur cette technique, les paramètres de dépôt et sur les propriétés électriques et optiques du matériau obtenu, nous pouvons orienter le lecteur sur la thèse de N.Beldi [7] , R. Cherfi [36].

I.3.2- Dispositif expérimental et conditions de dépôt

Le dispositif expérimental de dépôt des films de a-Si : H, par pulvérisation d.c. assisté d'un magnétron, est présenté à la figure I.9. Il comprend une armoire à gaz (Ar/H₂), un bâti de dépôt comportant un système de chauffage et de mesure de la température et d'un système de pompage constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbo moléculaire.

Dans l'enceinte à vide, une cible de haute pureté (99.9999%), de 76mm de diamètre et 6mm d'épaisseur est fixée directement sur la surface de la cathode. Cette cible est couplée à une électrode en cuivre refroidie par une circulation d'eau dans laquelle est placée un aimant permanent qui crée un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique au voisinage de la cible permettant ainsi d'augmenter la vitesse de dépôt.

Le substrat est fixé sur un disque en acier inoxydable (anode ou porte substrat) à une distance ($D \leq 5cm$) de la cible, un système de fixation permet d'ajuster cette distance. Le porte substrat est chauffé par une résistance électrique dans une gamme de température s'étalant de la température ambiante à 500°C et un thermocouple de type K, placé sur la face arrière du porte substrat, permet de mesurer sa température.

Avant toute procédure de dépôt la chambre est dégazée par chauffage à 100°C sous un vide secondaire de 10^{-6} mbar.

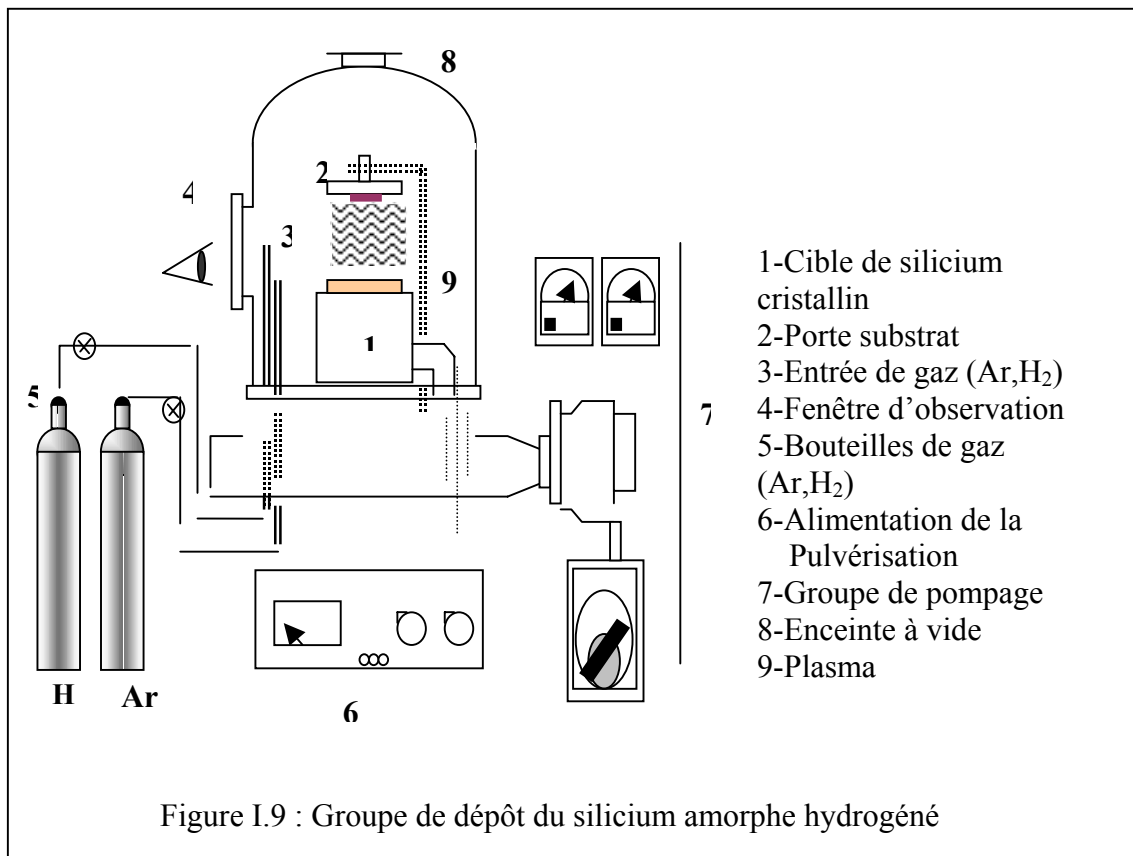
L'enceinte à vide et munie d'une micro vanne servant d'orifice pour la co-injection d'Argon et d'hydrogène gazeux (Ar et H₂) à des pressions partielles de 10^{-2} et 10^{-6} torr respectivement. La concentration d'hydrogène dans les films peut être modifiée en changeant le flux d'hydrogène introduit dans la chambre de dépôt.

Le plasma est enclenché par une alimentation de haute puissance.

L'optimisation des paramètres de dépôt (température de dépôt, pression partielle de l'argon,...) permet d'obtenir des films a-Si: H de bonnes qualités électriques. Les conditions de dépôt sont résumées dans le tableau I.1 ci-dessous :

Température de dépôt	Puissance	Pression d'argon	Vitesse de dépôt
100-240°C	180W	0.65 et 0.95 Pa	10 Å/S

Tableau I.1 : Paramètres de dépôt



I.4 - DOPAGE DES FILMS DU a-Si:H A L'ERBIUM

Deux principales techniques de dopage sont utilisées pour incorporer l'erbium dans les films de silicium amorphe hydrogéné. La première est l'implantation ionique [36, 37,38, 39, 40]

qui utilise des accélérateurs d'ions. Malgré sa très large utilisation dans la réalisation de composants, elle a cependant montré ses limites :

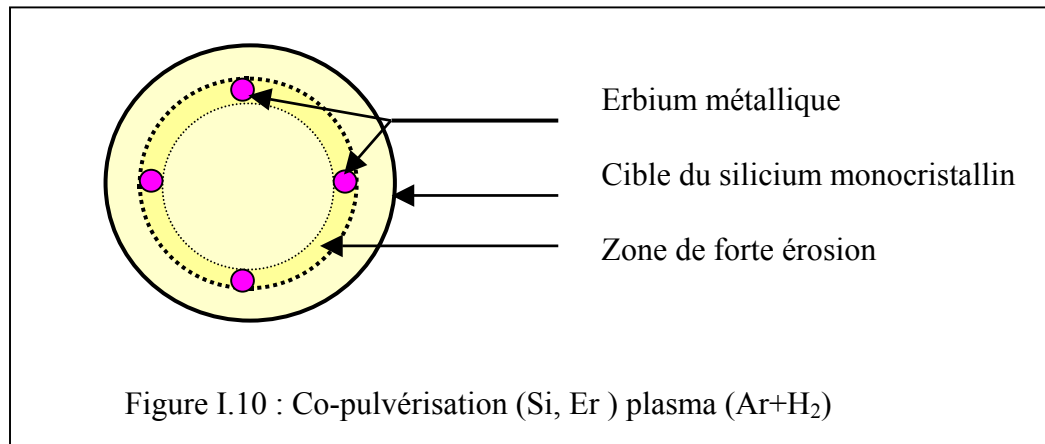
Une faible profondeur de pénétration des ions erbium qui est de l'ordre de 0.3 μm pour l'erbium,

les concentrations en erbium sont trop faibles (10 à 100 ppm) de 2 à 3 ordres de grandeur inférieures à celles incorporées dans les matrices isolantes cristallines [41], ce qui constitue un désavantage important en vue de la réalisation de composants optiques intégrés (lasers, diodes électroluminescentes, guides d'ondes..).

Pour contourner ce problème, nous avons procédé durant de dépôt au dopage in-situ en erbium des échantillons a-Si:H.

La technique expérimentale utilisée consiste à placer suivant une certaine configuration (figure I.10) des morceaux d'erbium métallique sur la surface de la cible de silicium monocristallin.

Avec ce procédé, nous espérons atteindre des concentrations de l'ordre de quelques pour cent dans toute l'épaisseur de la couche.



I.4.1 - Présentation des échantillons :

Nous avons préparé plusieurs séries d'échantillons de silicium amorphe hydrogéné dopés et non dopés, déposés sur des substrats de verre corning et ce en vue de procéder à des mesures de transmission optique et de résistivité électrique par la méthode des 4 pointes. Ces échantillons sont classés en quatre séries (tableau2).

Série	Composition des films	Nom des échantillons	Température de dépôt
1	a-Si:H	X2, X3, X14, X11	100°C
2	a-Si:H	X4, X18, X6, Y10	240°C
3	a-Si:H(Er)	Y7, Y6, X15, X17	100°C
4	a-Si:H(Er)	<14>, X16, <20>, X5, X9, X20, X12, X1	240°C

Tableau I.2: Présentations des séries d'échantillons étudiés

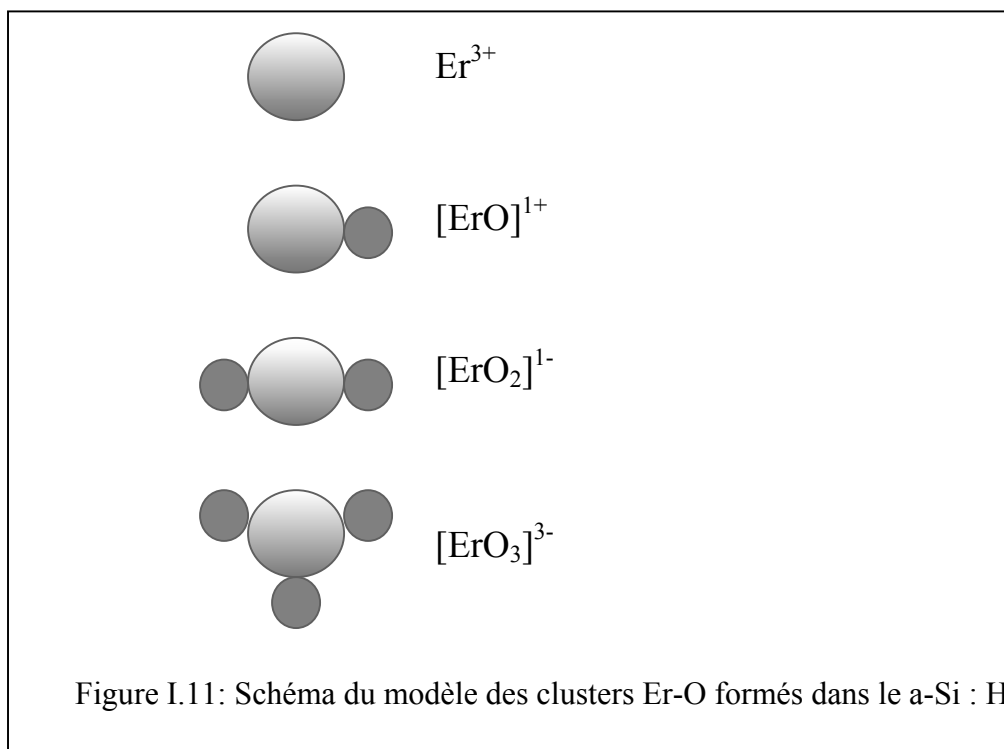
I.4.2 - Recuit thermique des films sous flux d'oxygène

Plusieurs éléments chimiques comme l'oxygène, le carbone, le fluor et l'azote [42, 43] peuvent jouer un rôle actif dans la luminescence des centres Er³⁺. La réactivité élevée et le caractère électronégatif de ses éléments induit un champ électrique important avec une certaine symétrie autour des ions erbium, conduisant à une augmentation appréciable du rendement de la photoluminescence [44].

Des études ont montré que les ions erbium Er³⁺ peuvent se comporter comme des centres donneurs ou accepteurs ceci dépend l'environnement chimique [45] dans lequel ils se trouvent.

Le codopage avec des impuretés telles que l'oxygène, conduisant à un environnement isolant des ions erbium il se forme alors des clusters complexe $[\text{ErO}_\delta]^{+3-2\delta}$ [46].

Pour $\delta < 1,5$ le centre Er^{3+} joue un rôle de donneur par contre si $\delta > 1,5$ le centre Er^{3+} est accepteur. La configuration la plus stable est pour $\delta = 3$, voir figure I. 11.



Dans cette étude nous avons opté pour un recuit thermique des échantillons.

Nous avons, dans un premier temps, effectué un recuit thermique à 290°C à l'air libre pendant 1/2 heures sur sept échantillons choisis des quatre séries (tableau2). Pour les mesures de photoluminescence, le recuit thermique a lieu dans un four tubulaire en quartz, à la température de 350°C, sous un flux d'oxygène (2litres par minute) pendant 1/2 heure.

Echantillons	X2, X4, Y7, X15, X5, X16, X12
Température de recuit	290°C ou 350°C
Durée de recuit	1/2 h et 1h

Tableau I.3: Paramètres de recuit thermique

I.5 – RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- S.C .Moss and J.F Craczyk, Phys. Rev. Lett. 23, 581 (1969).
- [2]- A.Barna, P.B.Barna, Z.Bodo,J.F.Pocza, I.Pozsgai et G.Radnoci, Amorphous and Liquid Semiconducteurs. Ed. J.Stuke and W.Brenig(Taylor-Francis London) (1974)109.
- [3]- A.Barna, P.B.Barna,,J.F.Pocza H.Sugawara et P.Thomas, Structure and Excitations of Amorphous Solids.Ed G.lucovsky and F.L.Galeener (American Institute of Physics, N.Y.)(1976)1.
- [4]- A .Bienenstyok, page 49 in ref.[Wei73].
- [5]- J.F.Graczyk, Phys.Stat.Soli(a) (1978) 611.
- [6]- N.F.Mott et E.A. Davis, Electronic Process in non Crystalline Materials. Second edition (1979) Clarendon Press Oxford.
- [7]- N.Beldi , dépôt du silicium amorphe hydrogéné par pulvérisation réactive assistée d'un magnétron - Thèse de Magister – USTHB (1994).
- [8]- M.H.Brodsky, R.S.Title, K.Weiser et G.D.Petit, Phys.Rev.B1 (1971) 2632.
- [9]- D.Kaplan, D.Lepine, Y.Petroff et P.Thierry, Phys.Rev.Lett.35(1975)1376.
- [10]- M .L . Theye, M. Gandais et S. Fisson, Phys.Sta.Sol.(a) 17 (1973) 64.
- [11]- M.H Brodsky, Thin Solid Films 40, L23 (1977).
- [12]- M.J. Kelly, "Low-Dimensional Semiconductors, Materials, Physics, Technology and Devices", Oxford Publications, Chapitre 20, (1994).
- [13]- Street, R.A., "Hydrogenerated Amorphous Silicon", Cambridge University Press (1991).
- [14]- N.Beldi, J. Sib, L.Chahed, T;Smail, T.Mohammed-Brahim , J.P. Kleider, C.Longeaud et D. .Mencaraglia, J. of non Cryst. Sol., 164-166(1993) 309.
- [15]- P.W.Anderson, Phy. Rev.109, (1958) 1492.
- [16]- E.A.Davis et N.F.Mott, Phil. Mag, 22, (1970)
- [17]- M. Stutzman, phil. Mag. B56 (1987) 1193
- [18]- J.Tauc, R.Grigorovici et A.Vancu
phys. Stat. Sol. 15 (1966) 627
- [19]- J.Tauc et Menth
Jour.Non Cryst. Sol. 8-10 (1972) 569
- [20]- A.J.Steckl and J.M. Zavada. Photonic applications of rare-earth-doped materials. MRS Bulletin, 24:16, 1999.
- [21]- L. Reekse, J.Jaunay, S. B. Poole and D.N. Payne

“Diode

- Laser pumped Nd^{3+} doped fiber laser operating at 938 nm”

[22]- R. Wyatt, B. J. Ainslie, S. P. Craig

“Efficient operation of array pumped Er^{3+} doped silica fiber laser 1,54 μm ”

Elect. Lett. 24 (22), 1362 (1988)

[23]- M. Nakagawa, Y. Kimura and K. Suzuki

“Efficient Er^{3+} doped optical fiber amplifier pumped by a 1,48 μm InGaAsP laser diode”

Appl. Phys. Lett. 54 (4), (1989).

[24]- C. Lhomer, Propriétés électriques et optiques des terres rares (Er, Yb) dans les semiconducteurs III-V - Thèse INSA RENNES (1991).

[25]- S. Raoux - Propriétés optiques de l’erbium au sein de films minces de fluorures épitaxiés sur semiconducteurs - Thèse Université BORDEAUX I (1991)

[26]- P. Caro, Structure électronique des éléments de transition, PUF, collection SUP.

[27]- B.G Wybourne, Symetry principales and atomic spectroscopy - New-York, Wiley interscience, (1970).

[28]- C.Delerue and M.Lannoo. Description of the trends for rare-earth impurities in semiconductors. Phys. Rev. Lett., 67: 3006, 1991

[29]- G.H. Dieke, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals - Interscience publishers, NW (1968).

[30]- J.L. Prather, Atomic energy levels in crystals - WBS monograph 19, U.S.government printing office (1961).

[31]- M.Guendouz, "Cristallisation thermique en phase solide du silicium amorphe déposé par LPCVD : Effet de la nature du substrat" - Thèse de doctorat, Rennes I, (1990).

[32]- J.C. Knights, G.Lucousky et J.T. Nemanich, J. of Non Cryst. Sol. 32(1971) 393.

[33]- N.Sol,D.Kaplan, D.Dieumegard et D.Dubreuil, J. of Non Cryst. Sol. 35&36 (1980) 91

[34]- J.P. Kleider, C .Longeaud, R. Meaudre, M. Meaudre, S.Vignoli, K.V. Koughia, E.I. Terukov and O.I. Konko - Materials-Science-&-Engineering-B-(Solid-State-Materials-for Advanced-Technology), vol.B81,no.1-3; 24April 2001; p.71-3.

[35]- M. Kechouane - Thèse doctorat d’Etat - USTHB (1998).

[36]- R.Cherfi, Thèse de magister –USTHB-(2002).

[37]- J.H.Shin ,R.Serna, G.N.Hoven, A.Polman, W.G.J.M.Sark and A..M.Vredenberg 1996 Appl.Phys.Lett 68 997.

- [38]-M. Kechouane, N. Beldi, T. Mohammed-Brahim, H. L'haridon, M. Salvi and M.Gauneau - Materials Research Society Symposium Proceedings, vol.301, Rare Earth Doped Semiconductors, G. S. Pomrenke and D. W. Langer (1993).
- [39]- M. Kechouane N. Beldi, T. Mohammed-Brahim, H. L'Haridon, M. Salvi, M. Gauneau and P.N. Favennec - Phil. Mag.B, vol. 77, n°1, (1998) pp 137-145.
- [40]- A.Polman J.Appl .Phys.82 1997
- [41]-J. Michel, J. L. Benton, R. F. Ferrante, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, E. A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, J. M. Poate, and L. C. Kimerling, J. Appl. Phys. 70, 2672 (1991).
- [42]-S. Coffa, G. Franzo` , F. Priolo, A. Polman, and R. Serna, Phys. Rev. B 49, 16 313 (1994).
- [43]- P.N.Favennec, N.L'Haridon, D.Moutonnet, M.Salvi and M.Gauneau - Jap. J. of. Appl. Phys.,29 (1990) L524.
- [44]- C. Piamonteze, A. C. Iñiguez, L. R. Tessler M. C. Martins Alves and H. Tolentino, Phys. Rev. Lett. 81, 4652 (1998)
- [45]- W. Fuhs, I. Ulber, G. Weiser, M. S. Bresler, O. B. Gusev, A. N. Kuznetsov, V. Kh. Kudoyarova, E.I. Terukov and I. N. Yassievich, Phys. Rev. B 56, 9545 (1998)
- [46]- Leandro R. Tessler Braz. J. Phys. Vol 29 n°4 São Paulo Dec. 1999

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES FILMS OBTENUS

II.1 - INTRODUCTION :

Plusieurs méthodes sont actuellement utilisées pour l'étude de la composition des couches minces ou de matériaux massifs, mettant en œuvre différents types d'excitation : photoniques, électroniques et ioniques.

Pour détecter les impuretés chimiques et obtenir les profils de concentration dans l'épaisseur de nos échantillons, nous avons utilisé les techniques de caractérisation suivantes:

- La rétrodiffusion de particules chargées (diffusion Rutherford : RBS).
- La pulvérisation de la cible par des ions lourds chimiquement peu réactifs (SIMS),
- L'analyse PIXE

Nous avons utilisé la transmission optique et la méthode 4 pointes pour déterminer respectivement les paramètres optiques (gap optique, indice de réfraction coefficient d'absorption) et électriques des couches.

Nous avons en fin caractérisée les échantillons obtenus par photoluminescence pour mettre en évidence la luminescence de l'erbium autour de 1,54 μm .

II.2 – Analyse par Rétrodiffusion de Rutherford RBS (Rutherford Back Scattering):

La RBS [3, 4] est une méthode d'analyse des régions proches de la surface des solides (quelques microns de profondeur). Le principe consiste à bombarder une cible par un faisceau monocinétique de particules légères ($^4\text{He}^+$, $^1\text{H}^+$..). Lors de ce bombardement, plusieurs phénomènes peuvent se produire, avec des probabilités dépendantes des caractéristiques des ions incidents :

- Réactions nucléaires, excitation d'atomes et émission X.
- L'ion incident pénètre dans le matériau; il déplace les atomes de la cible et s'arrête en un site quelconque. C'est l'implantation ionique.
- L'ion peut être diffusé par les noyaux de la cible. C'est le phénomène de "diffusion Rutherford".
- Si l'énergie transférée, à la cible est suffisante, des atomes, molécules ou ions, peuvent être éjectés hors du matériau, c'est le phénomène de pulvérisation. Cette émission d'ions est mise à profit dans la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS).

La technique RBS mettant en œuvre des particules légères chargées, d'énergie de l'ordre de quelques MeV, permet :

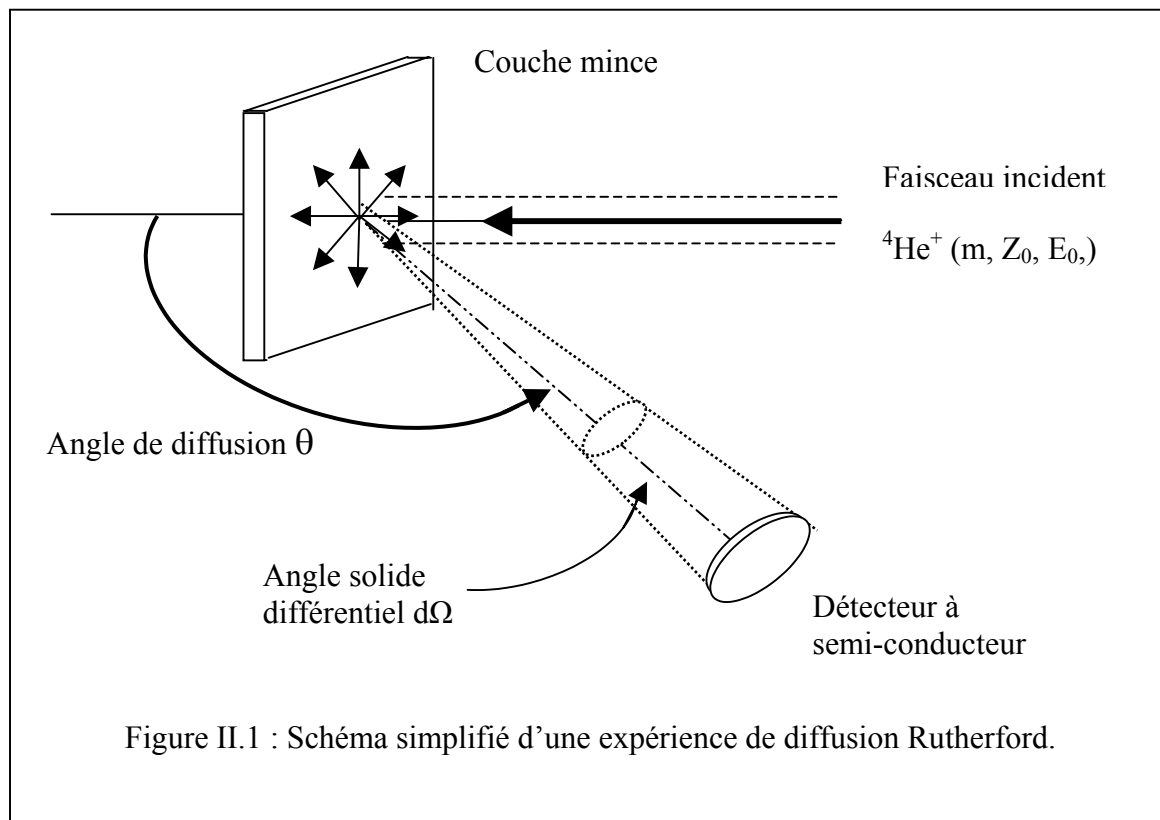
- L'identification de tous les éléments de la classification périodique ($Z > 6$),
- une détermination de l'épaisseur avec une précision de l'ordre de 100Å,

- la localisation des éléments dans le volume de la couche avec l'établissement de profils de concentration sans recourir à une pulvérisation,

De plus, il faut signaler le caractère non destructif de cette technique d'analyse.

II.2.1- Principes de base de la RBS :

L'échantillon à analyser est bombardé par un faisceau de particules alpha ($^4\text{He}^+$) d'énergie 2 MeV, comme indiqué le schéma de principe de la figure II.1. Les ions incidents sont d'une part freinés lors de leur parcours dans la cible, par interactions coulombiennes avec les électrons du milieu, et d'autre part ils sont diffusés par interaction coulombienne par les noyaux des atomes de la cible. Dans une collision purement coulombienne, l'ion diffusé garde toute son énergie exceptée celle perdue par le recul du noyau.



L'analyse en énergie, des particules alpha rétrodiffusées par les atomes constituant la cible, va permettre d'identifier :

- les masses M des atomes de la cible,
- leur position en profondeur,
- leur concentration dans la cible.

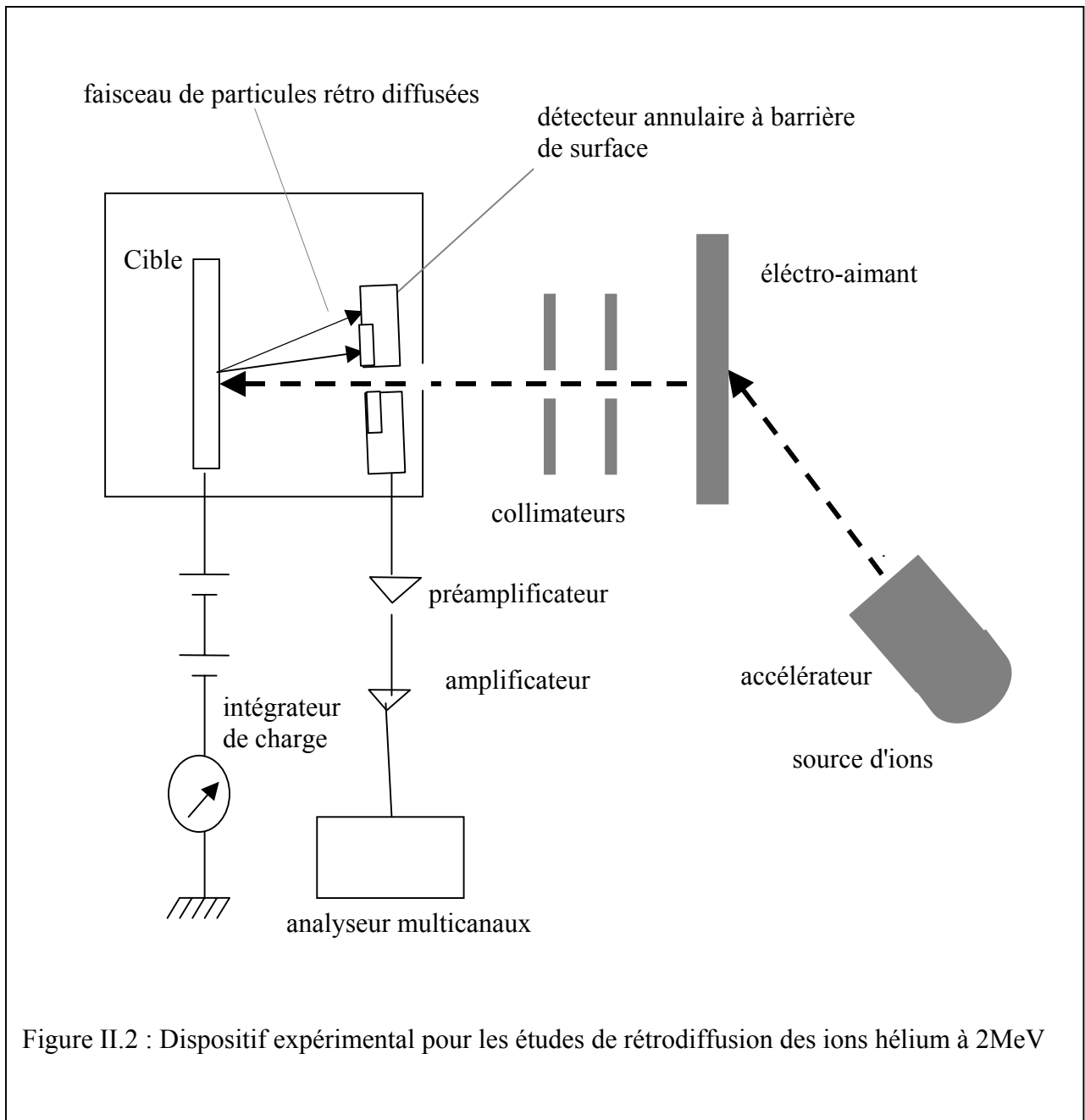
L'identification des constituants de la couche passe par le calcul du facteur cinématique. Connaissant la section efficace de diffusion et le pouvoir d'arrêt, il sera possible d'établir le

profil de concentration des éléments dans la profondeur des couches, sans avoir recours à un décapage chimique ou ionique, et déterminer l'épaisseur de la couche.

II.2.2- Montage expérimental :

L'analyse RBS de nos échantillons a été réalisée au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG). Le schéma du dispositif expérimental utilisé est représenté à la figure II.2. L'échantillon à analyser est placé dans une chambre dans laquelle règne un vide de l'ordre de 10^{-6} Torr. Les ions ($^4\text{He}^+$), issus de la source sont accélérés par des électrodes en anneaux, passent entre 2 diaphragmes de façon à atteindre l'échantillon avec une divergence angulaire très faible (0.03°). La section du faisceau, et par conséquent la surface analysée, est de l'ordre de 1mm^2 . La connaissance du nombre d'ions arrivant sur la cible est nécessaire pour des études quantitatives. La dose totale d'ions incidents est mesurée à l'aide d'un intégrateur de charge. La cible est polarisée en direct (une centaine de Volts) afin d'éviter l'éjection des électrons secondaires émis par la cible, ce qui fausserait bien entendu la mesure du courant (dose). Les particules alpha rétrodiffusées dans la direction θ choisie (170°) sont recueillies par un détecteur à barrière de surface Au-Si (détecteur annulaire ORTEC ayant une surface efficace de 150mm^2 , une résolution de 20 keV et un angle de solide de détection de 0.038 stéradians). Un tel détecteur fournit, pour chaque particule qui arrive, une quantité de charge Q proportionnelle à l'énergie de la particule. Ces charges sont recueillies par un préamplificateur de charge qui fournit une impulsion de tension proportionnelle à Q . Ces impulsions sont ensuite amplifiées, mises en forme, puis classées selon leur hauteur par un analyseur multi-canaux. Malgré ces nombreux avantages, il n'en reste pas moins vrai que la RBS possède aussi quelques inconvénients :

- la technique n'est pas adaptée à l'étude des surfaces,
- il est délicat d'identifier avec certitude tous les éléments dans le cas de structures complexes,
- la RBS ne permet pas de déceler la présence d'impuretés légères dans une matrice constituée d'éléments lourds.



Nous allons voir que d'autres méthodes d'analyses comme la PIXE et SIMS permettent de compléter et de palier à ces inconvénients.

II.3 - ANALYSES PIXE (Particule Induced X-ray Emission) :

L'analyse PIXE est complémentaire de la RBS, et peut être réalisée simultanément. Elle permet d'identifier, sans aucune ambiguïté, des constituants, sans les situer dans l'épaisseur du matériau. La technique est très précise pour l'identification des éléments en volume contrairement à la RBS. Par contre, l'analyse ne permet pas d'obtenir des profils de concentration, comme c'est le cas pour la RBS. Il a été démontré [1] que l'émission de rayons X caractéristiques de la nature chimique d'un atome ("raies X") provient du retour à l'état fondamental de celui-ci après qu'il a été bombardé par des protons de quelques MeV. En microscopie électronique, les électrons du faisceau incident qui possèdent une énergie supérieure à l'énergie (seuil) de liaison d'un électron sur l'orbite n ($n=K, L, M, \dots$) autour du noyau sont notamment susceptibles d'ioniser l'atome figure II. A.

Cet événement peut être détecté de trois manières :

- par émission d'un rayon X d'énergie caractéristique lors du retour de l'atome à son état fondamental. Cette émission dépend des transitions entre les orbitales électroniques des atomes de l'échantillon analysé. Quand un électron est éjecté par une particule chargée, l'atome devient ionisé et est laissé dans un état excité. L'excédent d'énergie est égal à l'énergie requise pour extraire un électron de l'orbite excitée vers un état de repos non lié figure II.3 -b.

Un spectre PIXE se présente sous forme d'une succession de pics correspondant à des émissions X caractéristiques des éléments de la cible (raies $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}, K_{\beta 1}, L_{\alpha 1}, L_{\beta 1}, \dots$). Le dépouillement d'un spectre PIXE se fait à partir de tables des énergies des rayons X caractéristiques des différents éléments de la classification périodique, telles que celles qui ont été établies par G.G. Johnson and al. [2].

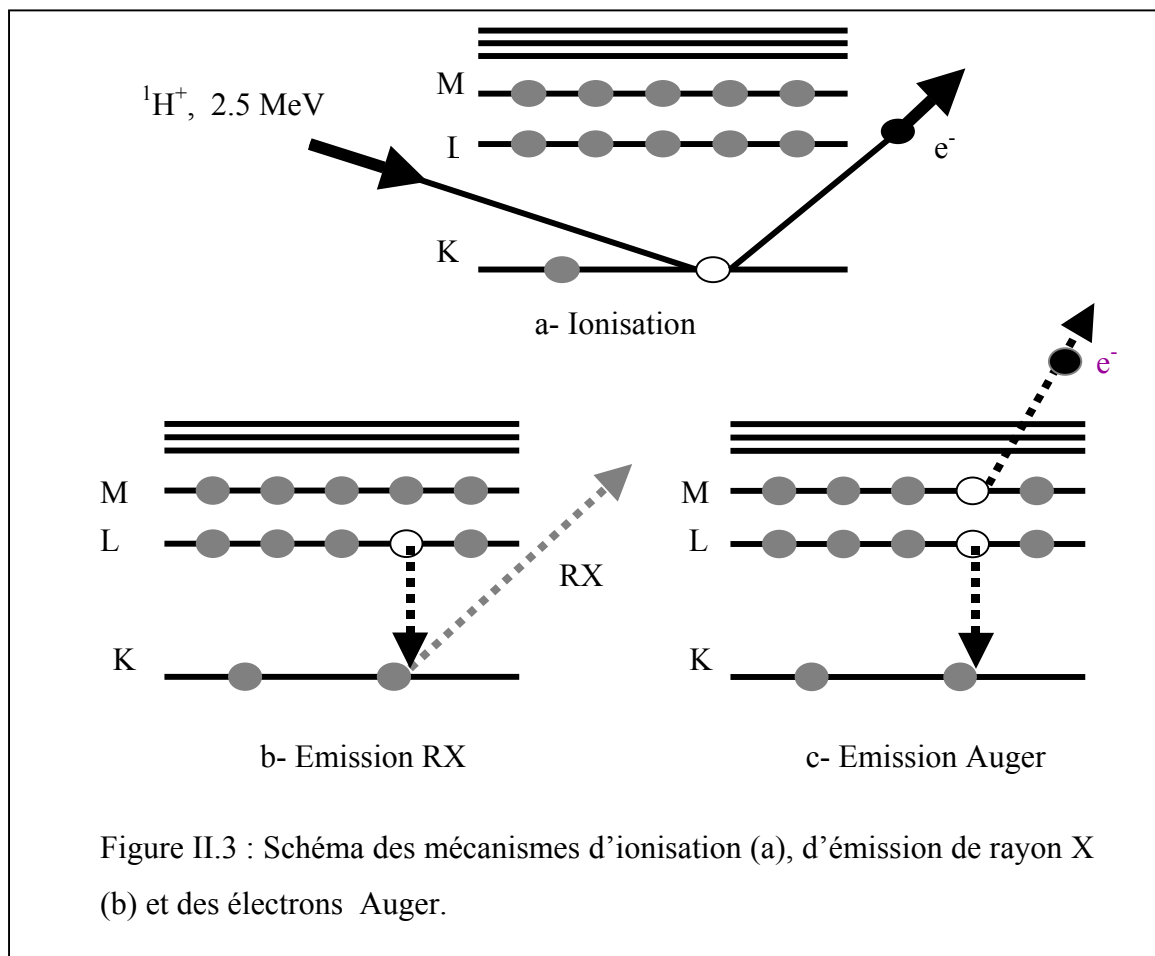
- par émission d'un électron Auger figure II.3-c lors du retour de l'atome à son état fondamental : comme pour l'émission X, un électron retombe de la couche sur la couche ionisée n , mais il cède son énergie à un électron d'une autre couche qui émet de l'énergie, l'électron peut parcourir quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres avant d'être réabsorbé.

Donc seuls les atomes proches de la surface sont susceptibles de fournir un signal Auger

- lorsque l'échantillon est très mince, l'électron peut réémerger sur la face opposée à la face d'entrée en n'ayant subi qu'une interaction inélastique au maximum (épaisseur de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des électrons incidents = quelque dizaines de nm). Il est possible de mesurer le nombre d'électrons inélastiques et de remonter à la composition chimique de la cible.

En plus de l'émission de raies caractéristiques liées au retour à l'état fondamental après ionisation, le spectre contient un fond continu qui provient de l'émission X dite "de freinage" (Bremsstrahlung). Ce dernier correspond à l'émission d'une onde électromagnétique lorsqu'une particule chargée (l'électron incident) est déviée ou accélérée (dans un champ coulombien de l'atome-cible). Nous avons bombardé les échantillons à analyser par des particules légères (des protons $^1\text{H}^+$, d'énergie $E_0 = 2.5 \text{ MeV}$) produit par de petit accélérateurs (cyclotron, accélérateur van de Graaff). L'analyse de ce rayonnement secondaire peut donc permettre d'obtenir diverses informations sur les couches de silicium amorphe hydrogéné dopés et non dopés erbium, telles que:

- composition élémentaire et détermination des concentrations en surface ou en profondeur ;
- détermination de la nature, la position, l'épaisseur ou du gradient de concentration de plusieurs couches ou de composés.



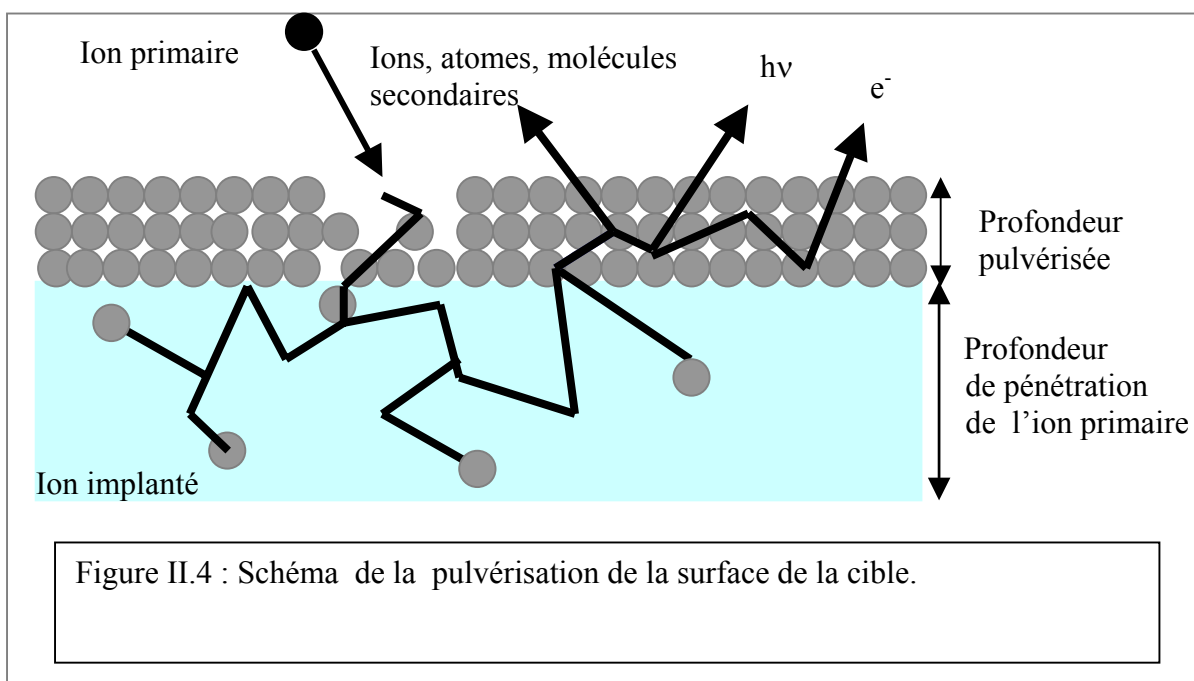
Le dispositif expérimental de l'analyse PIXE est semblable à celui de la RBS, excepté le système de détection, et comporte certaines parties essentielles :

- un accélérateur de particules pour la production du faisceau de particules chargées ;
- un système de collimateurs pour obtenir une forme précise du faisceau ;
- un dispositif de mesure du nombre de particules incidentes sur l'échantillon ;
- un porte -échantillon ;
- un détecteur de rayons X ;
- Une chaîne électronique d'acquisition.

II.4– La Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (Secondary Ion Mass Spectrometry)

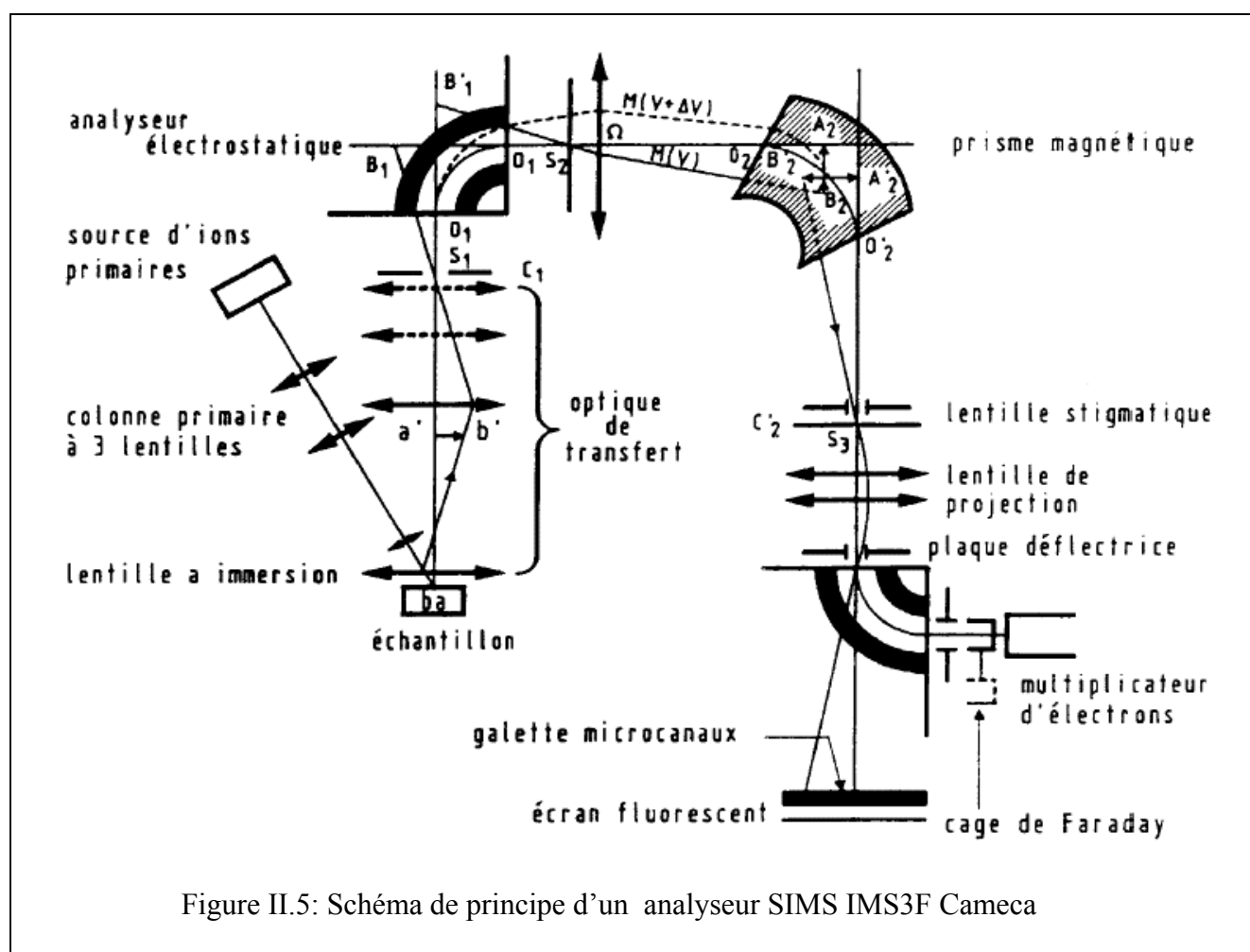
II.4.1 - Principe de la méthode:

L'analyse SIMS a été réalisée au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG). Le principe de la spectrométrie de masse des ions secondaires (schéma II.4) consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'ions primaire qui pulvérisent la matière de l'échantillon. L'analyse de ces ions, émis lors de la pulvérisation de la surface de la cible, permet de connaître la nature des éléments présents dans le matériau. Le spectre de masse obtenu permet de remonter à la composition de la cible ainsi qu'aux liaisons chimiques entre les éléments constitutifs de celle-ci. Le caractère destructif de la pulvérisation permet d'analyser un échantillon en profondeur, soit donc de déterminer des profils de distribution des différentes espèces contenues dans le matériau.



II.4.2- Dispositif expérimental :

Le schéma de principe du micro-analyseur ionique **ims 3f CAMECA**, du CNET LANNION B, est donné à la figure II.5. La source d'ions est de type duoplasmatron à cathode froide. Le faisceau d'ions primaires, extrait de la source, est focalisé sur l'échantillon par une optique primaire constituée de 3 lentilles. Les ions secondaires résultant de la pulvérisation de la surface de l'échantillon sont accélérés et focalisés par l'optique de transfert, sur la fente d'entrée C_1 au point S_1 du spectromètre de masse. Ce dernier se compose d'un analyseur électrostatique, assurant le filtrage des ions en énergie, couplé à un prisme magnétique par une lentille intermédiaire. Deux modes de fonctionnement sont possibles avec cet appareil : le mode image et le mode profil. En mode profil, le plus couramment utilisé, le faisceau est dévié par l'analyseur électrostatique sur un multiplicateur d'électrons. Le nombre de coup à la sortie du multiplicateur est enregistré.



II.5 - TRANSMISSION OPTIQUE :

II.5.1 – Principe de la méthode

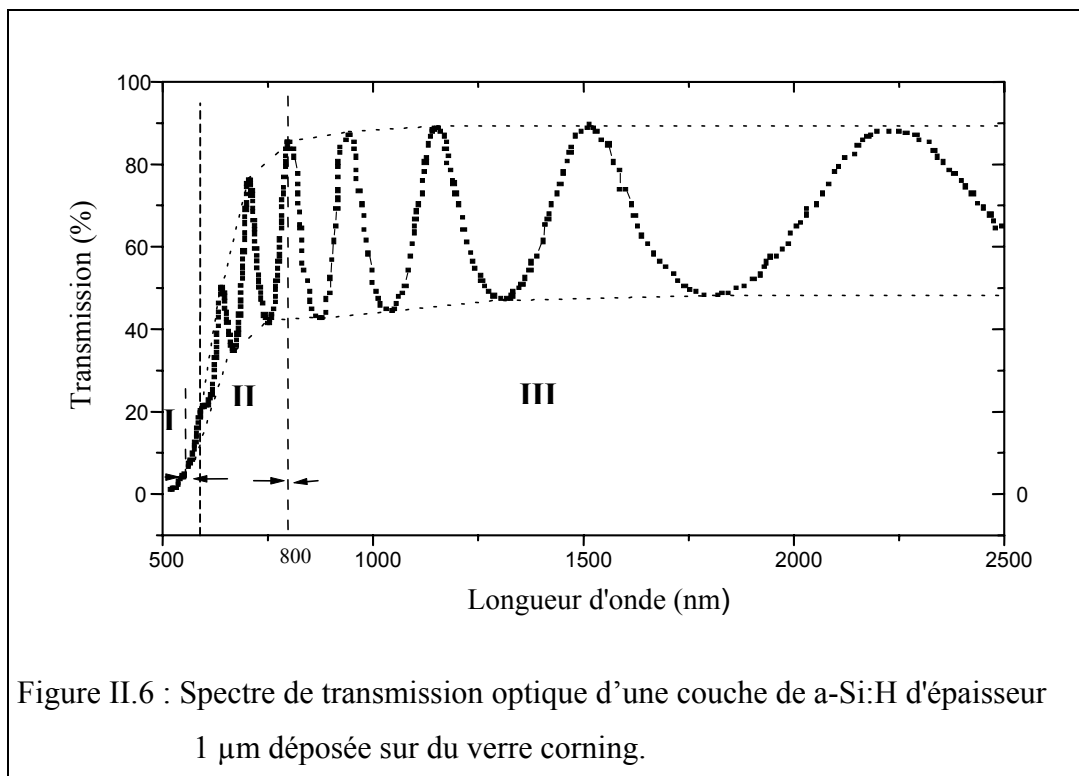
Les spectres de transmission optique ont été réalisés sur un spectrophotomètre UV-VIS-NIR Lambda 9 de Perkin -Elmer, de la faculté de Chimie de l'USTHB.

Le principe de la méthode consiste à mesurer le rapport de l'intensité du faisceau transmis par la couche de silicium placée dans le compartiment de mesure, et de l'intensité du faisceau incident. Ce rapport définit la transmission optique de cette couche.

Un spectre typique, d'une couche mince ($e=1\text{ }\mu\text{m}$) dans la gamme $0.5 - 2.5\mu\text{m}$, est présenté à la figure II.6. Sur cette figure, nous distinguons 3 zones caractéristiques :

- III: zone de transparence ($\lambda > 800\text{nm}$) : le spectre $T(\lambda)$ présente des franges d'interférences.
- II : zone de faible absorption (intermédiaire) : les franges d'interférences décroissent dans cette zone
- I : zone de forte absorption ($\lambda < 800\text{nm}$) : les franges d'interférences disparaissent

Ces zones seront utilisées pour la détermination des paramètres physiques et optiques des films (épaisseur, indice de réfraction, coefficient d'absorption, gap optique,...).



II.5.2- Procédure utilisée pour la détermination des paramètres :

L'étude théorique menée par PERRIN [5] sur la transmission d'une couche mince déposée sur un support transparent aboutit à l'expression générale simplifiée de la transmission optique (1).

$$T = \frac{A \cdot \exp(-\alpha \cdot e)}{B - 2C \cdot \cos(4\pi ne / \lambda) + D \cdot \exp(-2\alpha \cdot e)} \quad (1)$$

avec : $A = 16N \cdot n^2$ où : e : épaisseur de la couche
 $B = (n+1)^3 (n+N^2)$ n : indice de réfraction
 $C = (n^2-1)(N^2-n^2)$ α : coefficient d'absorption
 $D = (n-1)^3 (n-N^2)$ N : indice de réfraction du support

B- zone de faible absorption (II)

Dans cette zone on distingue bien les franges d'interférences dont l'amplitude diminue avec la longueur d'onde. On pourra déterminer l'ordre d'interférence, l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction n . Connaissant la transmission on pourra déterminer α .

L'expression de la transmission s'écrit :

La position des extremums correspond à : $\cos \frac{4\pi ne}{\lambda} = \pm 1$

$$\text{maximum:} \quad n \cdot e = 2m \cdot \frac{\lambda}{4} \quad (2)$$

$$\text{minimum :} \quad n \cdot e = (2m + 1) \cdot \frac{\lambda}{4} \quad (3)$$

m : coefficient d'extinction

On considère les deux premiers maximums successifs soit :

$$n_0 \cdot e = 2m_0 \cdot \frac{\lambda_1}{4} \quad (2)'$$

$$n_1 \cdot e = (2m_0 + 1) \cdot \frac{\lambda_2}{4} \quad (3)'$$

Dans cette zone n subit qu'une faible dispersion : $n_0 \approx n_1 \approx n$

On déduit l'ordre d'interférence m_0

$$(2)' \text{ et } (3)' \Longrightarrow m_0 = \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

A- Zone de transparence (III) :

Pour un extremum, l'ordre d'interférence est donné par les relations suivantes :

$$\text{maximum:} \quad n_s e = 2m \cdot \frac{\lambda}{4} \quad (2)''$$

$$\text{minimum :} \quad n_s e = (2m + 1) \cdot \frac{\lambda}{4} \quad (3)''$$

En relevant les positions λ_i des maxima successifs, selon les longueurs d'onde décroissantes, dans la zone de transparence, et traçant la courbe de variation $\frac{1}{\lambda_i} = f(l_i - l_0)$, avec $l = 2m_i$, nous pouvons déduire par extrapolation de cette droite l'ordre d'interférence m_0 . L'indice statique n_s est déterminé à partir de la transmission au premier minimum λ_1 , calculée à partir de l'expression (1) en prenant $\alpha=0$ qui donne:

$$T = \frac{A}{B + 2C + D} \quad (1)'$$

Connaissant la valeur de la transmission T on détermine n

Quant à l'épaisseur e, elle est déduite de l'expression (3)'' :

$$n_s \cdot e = (2m_0 + 1) \cdot \frac{\lambda}{4}, \quad n_s \text{ et } m_0 \text{ connu}$$

B- Zone intermédiaire (faible absorption, II) :

La détermination de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption de la couche se fait à partir des relations (2) et (1), en utilisant les longueurs d'onde λ_i et des valeurs de la transmission $T(\lambda_i)$ des maxima relevés dans les zones I et II :

$$n(\lambda_i) = 2m_i \cdot \frac{\lambda_i}{4e}, \quad e \text{ étant déterminée dans la zone de transparence.}$$

C- Zone de forte absorption (I), détermination du coefficient d'absorption :

Dans la zone I, l'expression générale de la transmission optique, donnée par la relation (1), se simplifie et s'écrit :

$$T(\lambda) = \frac{16 \cdot n^2}{(n+1)^3 (n+N)} \exp(-\alpha \cdot e) \quad (1)''$$

Pour accéder aux valeurs de $\alpha(\lambda)$ de la couche, il nous faut en plus des valeurs $T(\lambda)$ relevées sur le spectre, connaître en tous point les valeurs de $n(\lambda)$ et $m(\lambda)$. Pour cela nous procédons à des extrapolations à partir des valeurs obtenues dans la zone de faible absorption.

Les valeurs de l'indice de réfraction sont obtenues par extrapolation des valeurs de n calculées dans les zones de transparence et de faible absorption, par la relation :

$$n(\lambda) = a_0 + a_1 \cdot \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 + a_2 \cdot \left(\frac{1}{\lambda}\right)^4 \quad (4)$$

Quant aux valeurs du coefficient d'absorption, elles sont déterminées à partir des valeurs de T et λ , relevées dans cette zone.

Nous obtenons grâce à cette méthode les valeurs de $\alpha(\lambda)$ dans le domaine [500 nm– 2500nm]. Ces valeurs sont exploitées pour déterminer la valeur du gap optique en utilisant la méthode de TAUC décrite au chapitre I (figure I.3 et figure I.4)

II.6 – Mesures de la résistivité électrique

II.6.1 - Principe de la méthode:

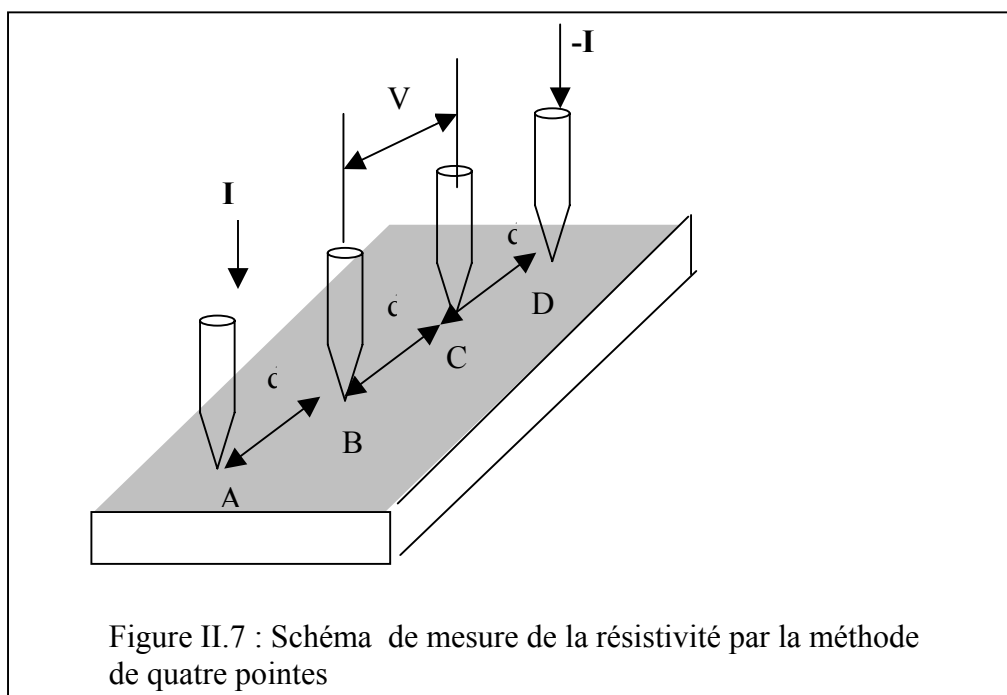
D'une façon générale on mesure la résistivité électrique d'un semi-conducteur par l'intermédiaire de la loi d'ohm. La méthode de quatre points utilisée par Valde, en 1954, sur le germanium permet la mesure de la résistivité dans des échantillons ayant une large variété de formes. Dans notre cas les échantillons sont assimilés à une plaque infiniment mince d'épaisseur très faible (films homogènes).

Le principe de la mesure est simple et est schématisé sur la figure II.7.

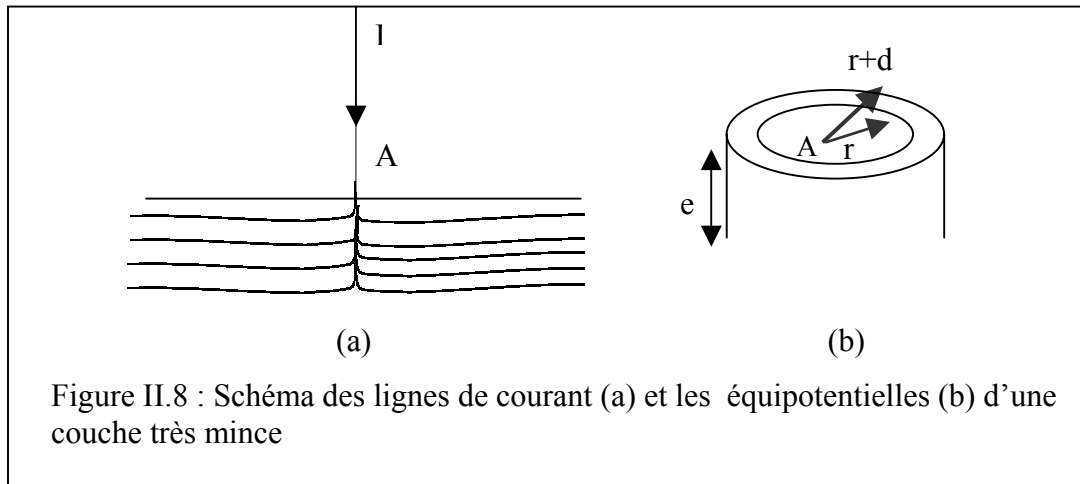
Quatre pointes alignées et distantes du même espacement sont appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser. Un courant I est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, créant ainsi une variation de potentiel. Une tension V peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre. Ce dernier est choisi avec une impédance interne grande devant celle de l'échantillon. Ceci permet de s'affranchir de la valeur de leur résistance et leur nature (ohmique ou redresseur). Il n'est donc pas nécessaire de déposer des plots de contact ni de définir une géométrie précise. La mesure de la tension conduit à la valeur de résistance. Il faut alors introduire un facteur de correction géométrique

On impose le courant traversant le semi-conducteur ainsi que la différence de potentiel.

Les quatre sondes pointues sont placées sur la surface du matériau, le courant est injecté à travers les deux extrêmes et la différence de potentiel est mesurée à travers les électrodes internes.



II.6.2. Détermination de la résistivité



Nous assimilons les couches à une plaque infiniment mince d'épaisseur e très faible (un film homogène)

Un courant I étant injecté du point A de la surface du semi-conducteur et ressort par D. Les lignes de courant sont parallèles à la surface de la couche figure II.8-a, de sorte qu'entre deux cylindres de hauteur e et de rayon r et $r+dr$, figure II.8-b, existe une résistance dR égale :

$$dR = \frac{\rho dr}{S} = \frac{\rho}{2\pi re} dr \Rightarrow dV = \frac{\rho I}{2\pi re} dr$$

Entre deux points B et C de la surface distante de $AC=2d$ et $AB=d$ du point A existe une ddp :

$$V_{BC} = \frac{\rho I}{2\pi e} \int_{AB}^{AC} \frac{dr}{r} = \frac{\rho I}{2\pi e} \ln \frac{AC}{BC}$$

Considérons un point D, où se trouve une électrode par laquelle sort un courant I injecté par la première, tout se passe comme si on y injectait un courant $-I$. Entre deux points B et C de la surface distante de $DC=d$ et $DB=2d$ existe une ddp :

$$V'_{BC} = \frac{\rho (-I)}{2\pi e} \int_{DB}^{DC} \frac{dr}{r} = -\frac{\rho I}{2\pi e} \ln \frac{DC}{DB}$$

$$V = V_{BC} + V'_{BC} = \frac{\rho I}{2\pi e} \left(\ln \frac{AC}{BC} - \ln \frac{DC}{DB} \right)$$

$$V = \frac{\rho I}{2\pi e} \ln \left(\frac{AC}{BC} \cdot \frac{DB}{DC} \right)$$

$$\rho = \frac{2\pi}{\ln \left(\frac{AC}{BC} \cdot \frac{DB}{DC} \right)} \cdot \frac{V}{I}$$

Pour les quatre pointes équidistantes : $AC=DB=2d$ et $BC=DC=d$

$$\ln\left(\frac{AC}{BC} \cdot \frac{DB}{DC}\right) = \ln 4 \quad \Longrightarrow \quad \begin{aligned} \rho &= \frac{2 \pi}{\ln 4} \cdot e \cdot \frac{V}{I} \\ \rho &= 4 \cdot 53 \cdot e \cdot \frac{V}{I} \end{aligned}$$

II.6.3 - Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour les mesures de la résistivité est schématisé sur la figure II.10. Il est composé d'une source programmable de courant (Keithley 220) et d'un électromètre Keithley 619.

L'échantillon une fois nettoyé est posé sur un support (porte échantillon), les quatre pointes perpendiculaires à la surface de l'échantillon sont fixées par un système simple et réglable. Le courant I est injecté à travers les deux électrodes extrêmes à l'aide d'une source de courant, créant ainsi une variation de potentiel.

Le voltmètre (K 619) indique la tension mesurée sur l'échantillon. L'acquisition des données se fait à l'aide d'un micro-ordinateur. On effectue les mesures de la résistivité sous obscurité en utilisant un cache noir car le silicium amorphe est photoconducteur.

Ce système a l'avantage de permettre des mesures très rapides (une dizaine de secondes) du fait qu'aucune manipulation n'est à faire pour constituer les contacts du circuit extérieur.

La technique de mesure quatre pointes facile dans son utilisation lors de caractérisation des métaux et des semi-conducteurs cristallins rencontre des difficultés dans cas des matériaux amorphe ce qui est notre cas. Nous avons constatés lors de l'application du courant que la tension ne s'établit pas instantanément pour cela nous avons enregistré dans un premier temps les transitoire de tension:

La courbe $v(t)$ présente une cinétique exponentielle dont τ est une constante de temps qui dépend de la nature du matériau.

Nous avons procédé à une simulation de ses transitoires, figure II.9, par deux fonctions : f_1 et f_2 . La première fonction est une cinétique simple par contre dans la deuxième on a deux cinétiques exponentielles et en fonction des transitoires obtenue on utilise l'une des deux fonctions.

$$f_1 = P_1 * (1 - e^{-\frac{X}{P_2}}) + P_3$$

$$f_2 = P_1 * (1 - e^{-\frac{X}{P_2}}) + P_3 (1 - e^{-\frac{P_4}{P_3} X}) + P_5$$

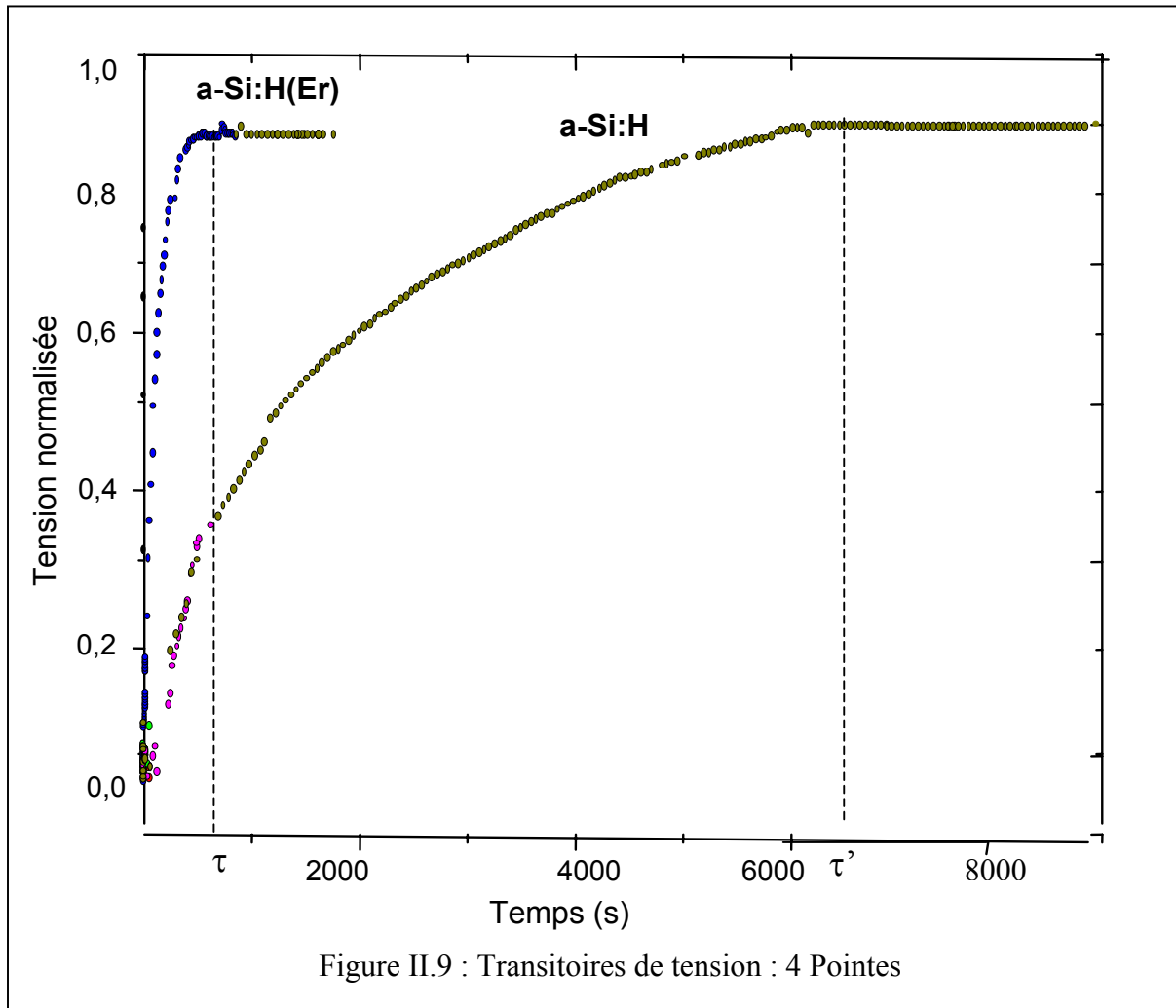


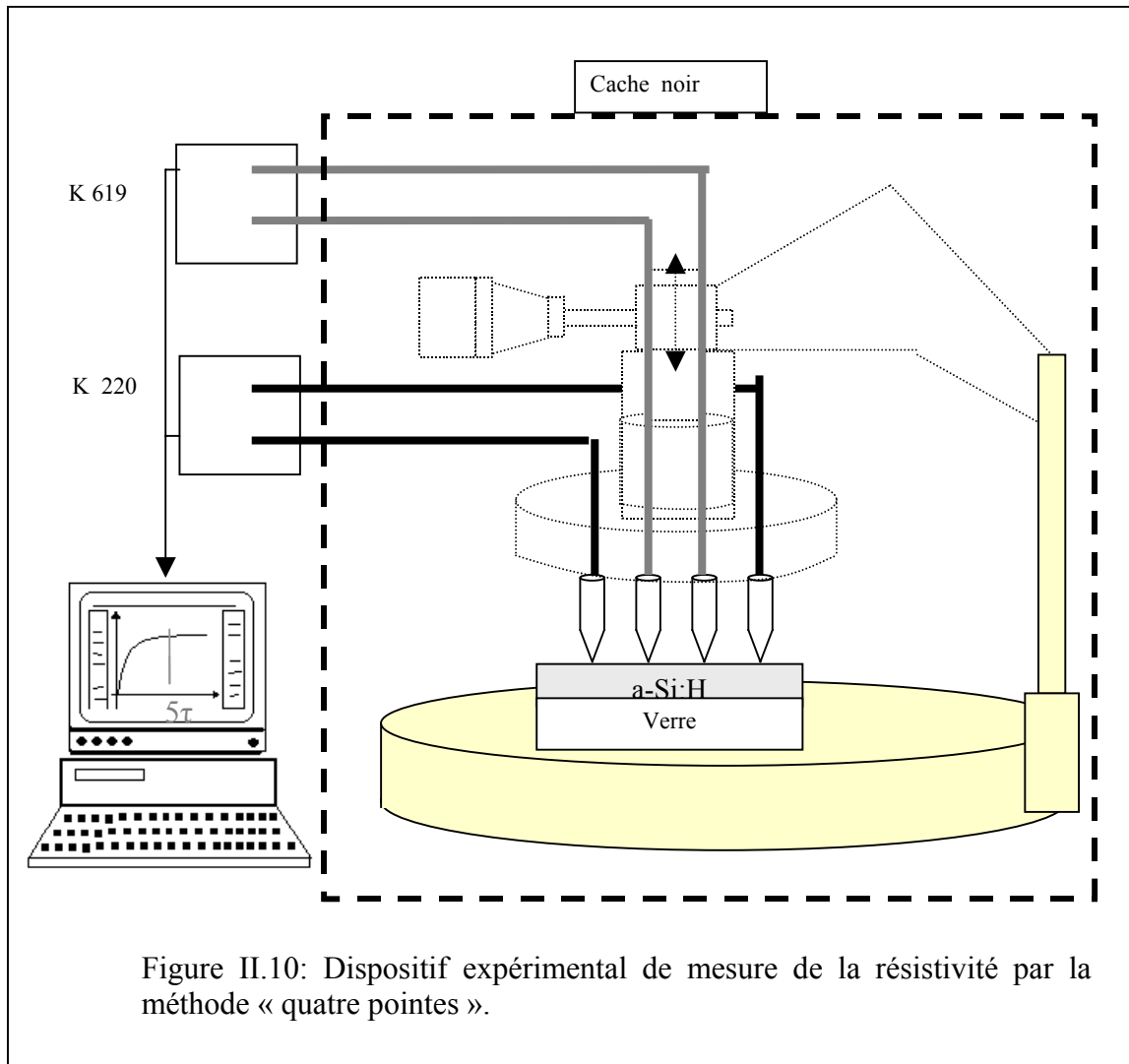
Figure II.9 : Transitoires de tension : 4 Points

On a ainsi déterminé la constante de temps pour l'ensemble des échantillons analysés.

On a constaté que τ varie de quelques millisecondes à quelques dizaines de seconde pour les échantillons dopés erbium et peut aller jusqu'à quelques heures pour les échantillons non dopés erbium.

Donc avant d'appliquer une autre valeur de courant un temps d'attente qui vaut 5τ est nécessaire pour le retour à l'état d'équilibre, ce qui nous évitera des erreurs de mesure.

La mesure de la résistivité électrique se fait à partir de la détermination de la pente $\frac{V}{I}$ de la droite $V=f(I)$ tracée sur 10 points selon la loi : $\rho = 4.53 e \frac{V}{I}$ ou e est l'épaisseur de la couche.



II.7 - LA PHOTOLUMINESCENCE :

II.7.1 - Introduction :

Dans cette partie, nous allons rappeler brièvement, le principe de la photoluminescence. Ensuite, nous décrirons le montage expérimental utilisé et les conditions de mesure.

La photoluminescence est une technique optique qui permet d'analyser de façon non destructive les semi-conducteurs et fournit des informations sur leurs propriétés intrinsèques et extrinsèques. L'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ supérieure au gap du matériau E_T permet la création de paires électron-trou et la désactivation de ces paires par divers processus de recombinaison radiatifs des excitons et des porteurs libres entre eux (recombinaison intrinsèque) ou sur des impuretés ou des défauts de la bande interdite (recombinaison extrinsèque) constituent un rayonnement optique appelé photoluminescence [6].

Pour un semi-conducteur, l'énergie d'excitation est soit supérieure à l'énergie de la bande interdite (absorption bande à bande) soit inférieure (absorption via des niveaux associés aux impuretés). La désexcitation se produit en mettant en jeu les bandes de conduction et de valence et différents niveaux dans la bande interdite suivant les conditions d'excitation et la température.

La photoluminescence est donc un phénomène que l'on observe à l'échelle macroscopique mais qui résulte directement d'interaction microscopique entre photons et électrons.

Le spectre de photoluminescence observé est donc le résultat d'une compétition entre les processus de recombinaisons radiatives et les processus de recombinaisons non radiatives.

Ces processus de recombinaisons radiatives sont celles qui nous intéressent puisque qu'elles mettent en jeux des émissions de photons.

Par contre, la diminution de l'intensité de photoluminescence lorsque la température augmente est expliquée, dans la plupart des matériaux semi-conducteurs, par l'augmentation des processus de transitions non radiatives.

Des expériences à basse température sont souvent nécessaires pour obtenir des informations sur les centres donnés parce que les porteurs se trouvent "gelés" sur les niveaux fondamentaux de ces centres, de plus cela évite les élargissements du spectre causé par le couplage avec le réseau.

La technique est très précise du point de vue des énergies mises en jeu et sensible même à de faibles concentrations d'impuretés et elle donne des informations simultanées sur plusieurs types de centres.

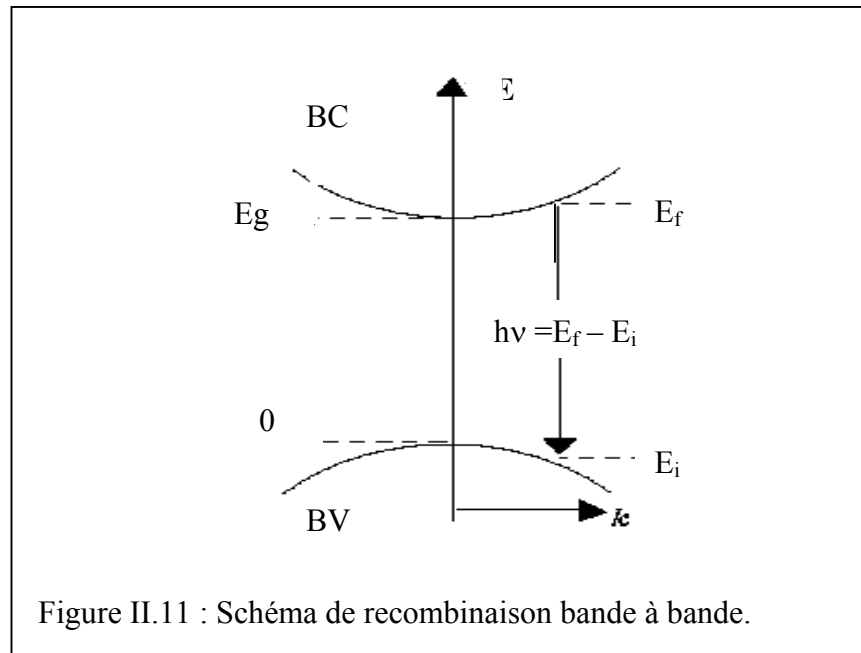
La création d'une paire électron-trou par un pompage optique permet d'observer les différents processus de recombinaisons radiatives conduisant au phénomène de photoluminescence.

II.7.2 – Processus de recombinaisons radiatives:

➤ La transition bande à bande

La réponse d'un échantillon, en photoluminescence, apparaît progressivement lorsque la température de l'échantillon dépasse celle associée à l'énergie d'activation des impuretés. A la température ambiante (300K), la transition bande à bande, lorsqu'elle existe, domine généralement le spectre de luminescence. La figure II.11 ci-dessous schématise le processus :

Lors de l'excitation, un électron d'énergie E_i passe de la bande de valence à la bande de conduction. Il redescend rapidement au bas de celle-ci en induisant des phonons, puis il émet un photon d'énergie $h\nu = E_f - E_i$ en retournant à la bande de valence. On voit donc que la transition bande à bande possède un seuil situé à $h\nu = E_g$.



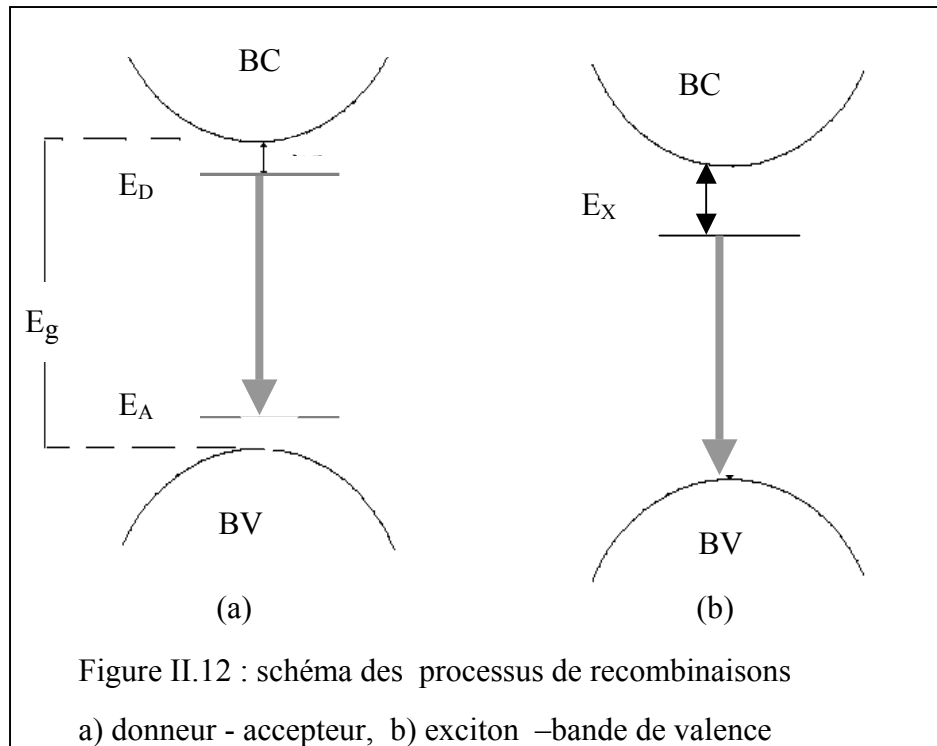
➤ recombinaison interne à une impureté profonde

Les transitions radiatives impliquent également les niveaux localisés dans la bande interdite (défauts). L'intensité de photoluminescence liée à ces niveaux peut être employée pour identifier des défauts spécifiques. Prenons l'exemple des ions de la terre rare erbium Er^{3+} . La recombinaison s'effectue par l'absorption en deux étapes : L'absorption d'une radiation par la matrice avec création de paires électron-trou. Lors de l'annihilation de cette dernière un transfert d'énergie (indirect) sur la terre rare peut être observé, conduisant à l'émission d'un photon lors de la désexcitation de la terre rare, plus précisément lors de la désexcitation des électrons de la couche interne 4f.

➤ recombinaison donneur -accepteur

Dans le cas d'un semi-conducteur fortement dopé, des transitions peuvent se produire entre les niveaux des atomes donneurs et accepteurs (figure II.12 – a) ce qui donne lieu à l'émission d'un photon d'énergie

$$E_1 = E_g - E_D - E_A - \left(\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \text{ où } r \text{ est la distance donneur accepteur.}$$



➤ recombinaison excitonique

Les recombinaisons sont observées à basse température dans des matériaux très purs.

La recombinaison d'un exciton est responsable de l'émission de la raie de luminescence à haute énergie $h\nu = E_g - E_x$ (figure II.12-b) :

E_g : largeur de la bande interdite

E_x : énergie de l'exciton

➤ Recombinaison bande - impuretés

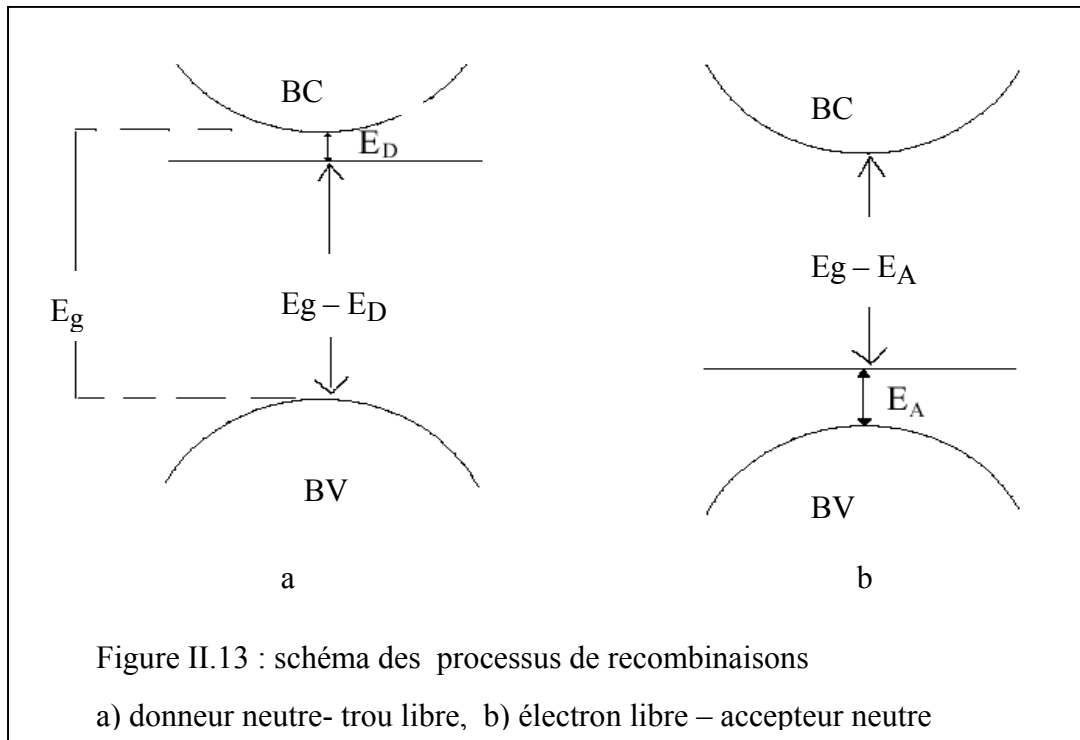
- recombinaison électron libre de la bande de conduction – accepteur neutre

On observe une transition radiative dans le cas où un électron de la bande de conduction est capturé par un atome accepteur (piège ou impureté) dans la bande interdite (figure II.13-b).

L'énergie du photon émis lors de cette transition est donnée par : $E = E_g - E_A$

Une première transition consiste en un électron qui quitte un niveau donneur pour aller vers la bande de valence avec l'émission d'un photon d'énergie $E = E_g - E_D$

(figure II. 13-a)



II.7.3 - Photoluminescence des ions erbium :

L'excitation de la terre rare dans les semi-conducteurs peut résulter d'une absorption par la matrice avec création de paires électron- trou. Lors de l'annihilation de cette dernière un transfert d'énergie (indirect) sur la terre rare peut être observé, conduisant à l'émission d'un photon lors de la désexcitation de la terre rare , plus précisément lors de la désexcitation des électrons de la couche interne 4f (figure II.15) de l'erbium.

Dans la présente étude, nous utiliserons la technique de photoluminescence pour mettre en évidence les transitions de l'ion Er^{3+} inséré dans la matrice du silicium amorphe hydrogéné .

Les transitions de l'ion Er^{3+} qui nous intéressent sont essentiellement entre les niveaux : $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{11/2}$. (figure II.14).

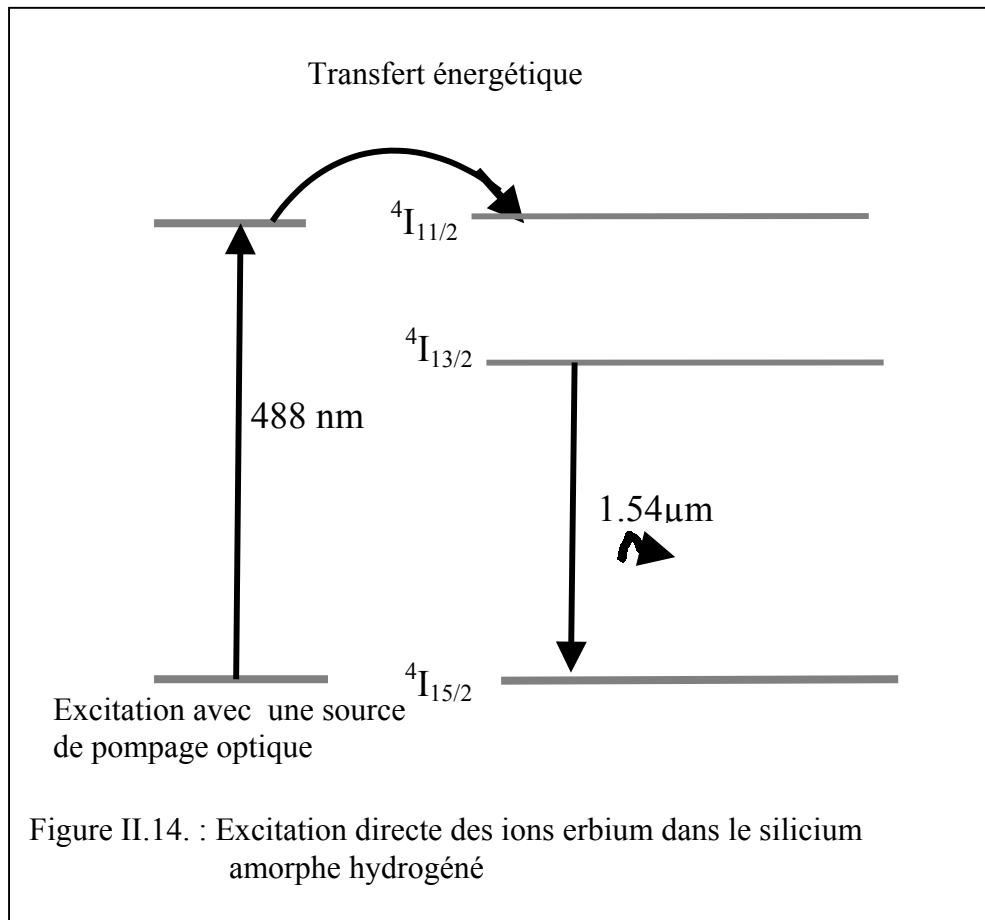
II.7.4 - Excitation des ions erbium Er^{3+} dans la matrice a-Si : H

Afin d'expliquer les mécanismes d'excitation de l'erbium dans le silicium amorphe deux modèles sont proposés [7].

Dans le premier, l'excitation de la terre rare s'effectue directement en activant par un pompage optique de la raie du laser le niveau $^4\text{I}_{11/2}$ (figure II.14)

Des électrons sont alors promus, sur le niveau $^4\text{I}_{11/2}$. Puis relaxent jusqu'au niveau $^4\text{I}_{13/2}$. Ce niveau se désexcite très rapidement de façon non radiative par voie multi -phonons vers le niveau $^4\text{I}_{15/2}$. L'écart énergétique entre ce niveau et le niveau fondamental interdit toute désexcitation par voie multi-phonon et autorise une émission radiative située dans le proche

infrarouge (1,54 μm).

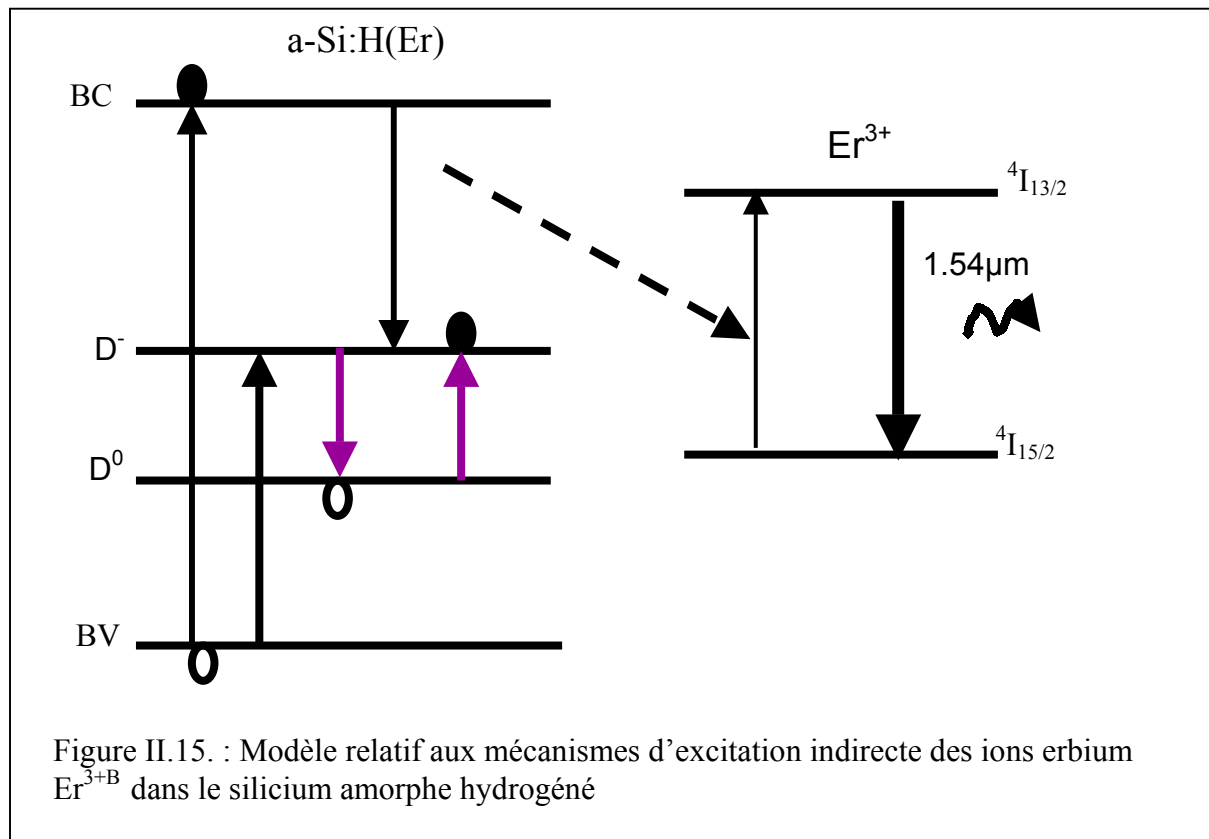


Dans le deuxième modèle, l'excitation des ions erbium résulte d'une absorption par la matrice d'un photon a-Si:H avec création de paires électron-trou. Lors de l'annihilation de cette dernière un transfert d'énergie (indirect) sur l'ion Er^{3+} a lieu (Figure II.15).

Les électrons 4f se trouvent ainsi excités et lors de leur désexcitation un photon de longueur d'onde 1,54 μm est émis

- Un tel processus de l'excitation implique une recombinaison de la paire électron - trou piégée sur un niveau associé à l'erbium situé dans la bande interdite de la matrice a-Si:H suivie par un transfert de l'énergie de la recombinaison aux ions Er^{3+} .

Le second met en jeu un processus Auger dans lequel un électron de la bande de conduction (ou un trou de la bande de valence) est piégé par un défaut dans l'état D^0 qui passe dans l'état D^- (un défaut D^- qui passe dans l'état D^0 pour le trou). Par suite d'une interaction coulombienne, l'énergie est transférée aux électrons de la couche 4f de l'erbium où la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ a lieu lors de la désexcitation de ses derniers. La concentration des centres erbium activés dépend du mécanisme d'excitation [8].



II.7.5. Conditions expérimental de mesures de la photoluminescence

Nous avons caractérisé par photoluminescence les échantillons de la série 5 à l'institut Fisica “Gleb Wataghin”, UNICAMP au laboratoire de physique des semi-conducteurs dirigé par le professeur Leandro Tessler (Brésil).

Le montage de photoluminescence est schématisé sur la figure II.16.

Pour amortir les vibrations causées par le milieu ambiant (présence des pompes à vide en particulier) le montage de photoluminescence est installé sur une table formée par un support métallique.

La source d'excitation est un laser argon de puissance 200 mW, émettant à une longueur d'onde fixe 488 et 514.5 μm .

Le refroidissement de l'échantillon se fait par l'utilisation d'un cryostat à circulation d'hélium, permettant de travailler dans une gamme de température allant de 15 à 380K

Et fonctionnant à circuit fermé

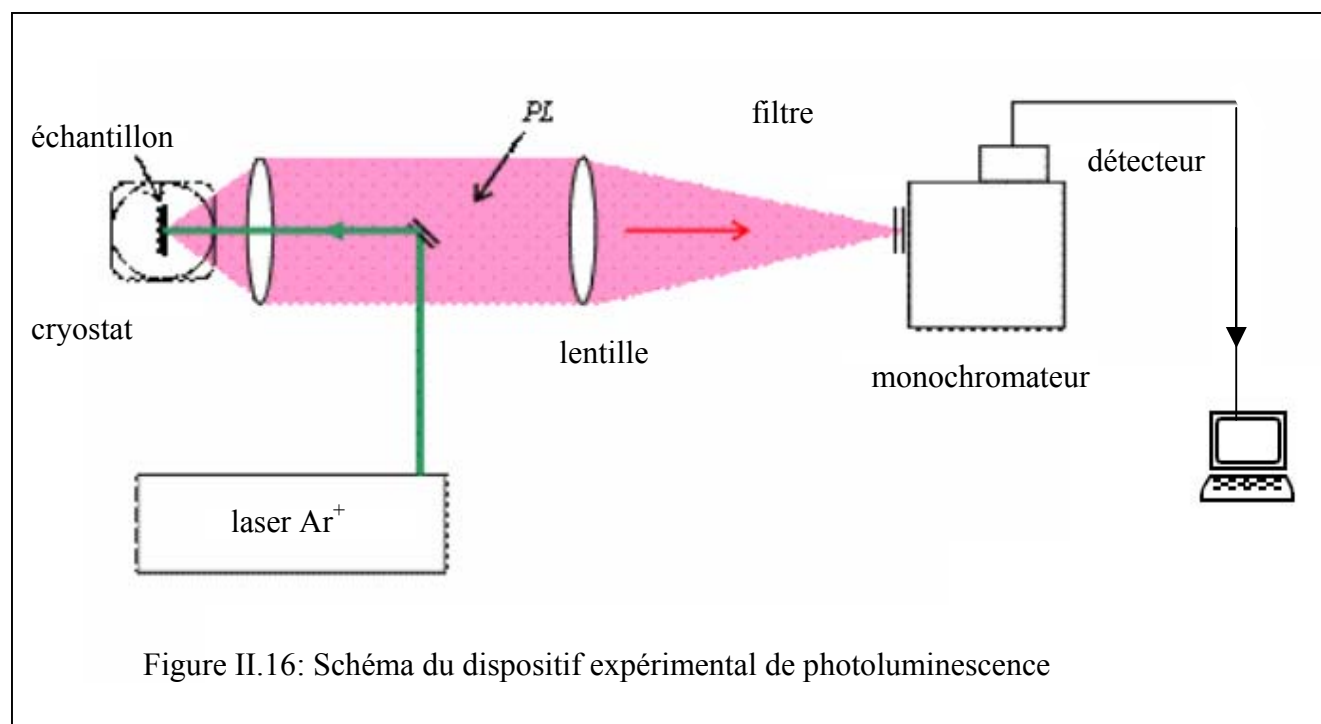
Les mesures de photoluminescence dans le domaine du proche infrarouge sont effectuées à l'intérieur d'un cryostat refroidi à l'hélium liquide (15 – 380K) La lumière émise par l'échantillon est collectée et dispersée au niveau d'un monochromateur de focale 30 cm. Un détecteur InGaAs refroidi à l'azote liquide est utilisé pour la détection de la

photoluminescence dans la gamme de longueur d'onde 0.9-1.8 μm . Le signal issu du détecteur après filtrage et amplification par une détection synchrone. L'acquisition des données expérimentales (longueur d'onde, intensité de photoluminescence) est directement enregistrée sur un micro-ordinateur.

Les conditions de mesures sont résumées dans le tableau suivant :

Température de mesure	Puissance laser	Longueur d'onde des raies laser	Détecteur InGaAs	Puissance laser de mesure
15 à 300 K	0 - 200mW	488 ou 514.5nm.	0.9 à 1.8 μm	20 et 70 mW

Tableau II.1 : Conditions expérimentales de mesures par photoluminescence



II.8 – RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II :

- [1]- T.B. Johansson, K.R.Axelsson, S.A.E. Johansson, Nucl. Instr. .Meth. 84 (1970) 141
- [2]- G.G. Jonhson, Jr and E.W. White - ASTM Data, Series DS 446 (1990).
- [3]- W. K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, London, 1978
- [4]-M. H. Breese, D.N. Jamieson, P.J.C King, Materials Analysis Using a Nuclear Microprobe, John Wiley et Sons, 1996
- [5] - J. Perrin,
“caractérisation optique du silicium amorphe hydrogéné semi-conducteur »
Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, Paris VI, (1978)
- [6]- A.Mircea Electronica, 24 (1981) 273.
- [7]- J.L. Benton, D.J.Eaglesham, M.Almonte, P.H. citrin, M.A. Marcus, D.L. Adler, D.C. Jacobson and J.M. Poate Proceedings MRS 1993- Rare Earth Doped Semiconductors-p119.
- [8]- Manuel Forcales Fernández Thèse de doctorat janvier 2004
Tow-color spectroscopy of energy transfers in Si :Er université d’Amsterdam

CHAPITRE III

**CARACTERISATION DES FILMS DE SILICIUM AMORPHE
HYDROGENE DOPES ET NON DOPES ERBIUM
DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES
DIFFERENTES TECHNIQUES**

III.1 – Résultats des analyses RBS :

Les spectres de rétrodiffusion, des ions He^+ à 2MeV, présentent pour l'ensemble des échantillons analysés une allure typique, illustrée par la figure III.1. Le spectre présenté est celui de l'échantillon X15 déposés à 100°C. On retrouve les éléments de la couche : l'erbium, le silicium et l'oxygène, et ceux du substrat l'oxygène, le silicium et le barium.

Il montre clairement l'incorporation de l'erbium dans toute l'épaisseur de la couche. Le palier observé au niveau du signal de l'erbium est une preuve directe de l'uniformité du profil de concentration sur toute l'épaisseur du film. Les épaisseurs sont calculées à partir de la largeur à mi-hauteur du signal relatif à l'erbium ou à celui du silicium de la couche. La teneur en erbium calculée à partir de l'aire du signal de l'erbium par rapport à celui du silicium de la couche, ou tirée de la simulation des différents spectres RBS, est trouvée comprise entre 0.8 et 1.7%.

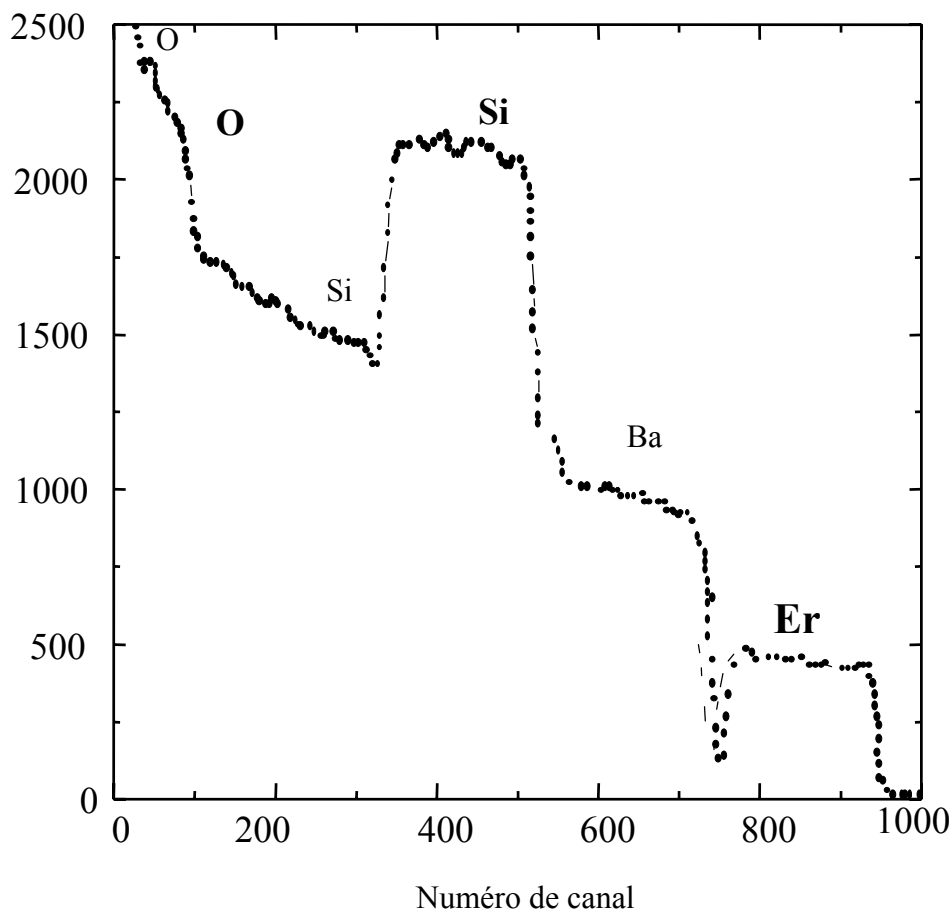
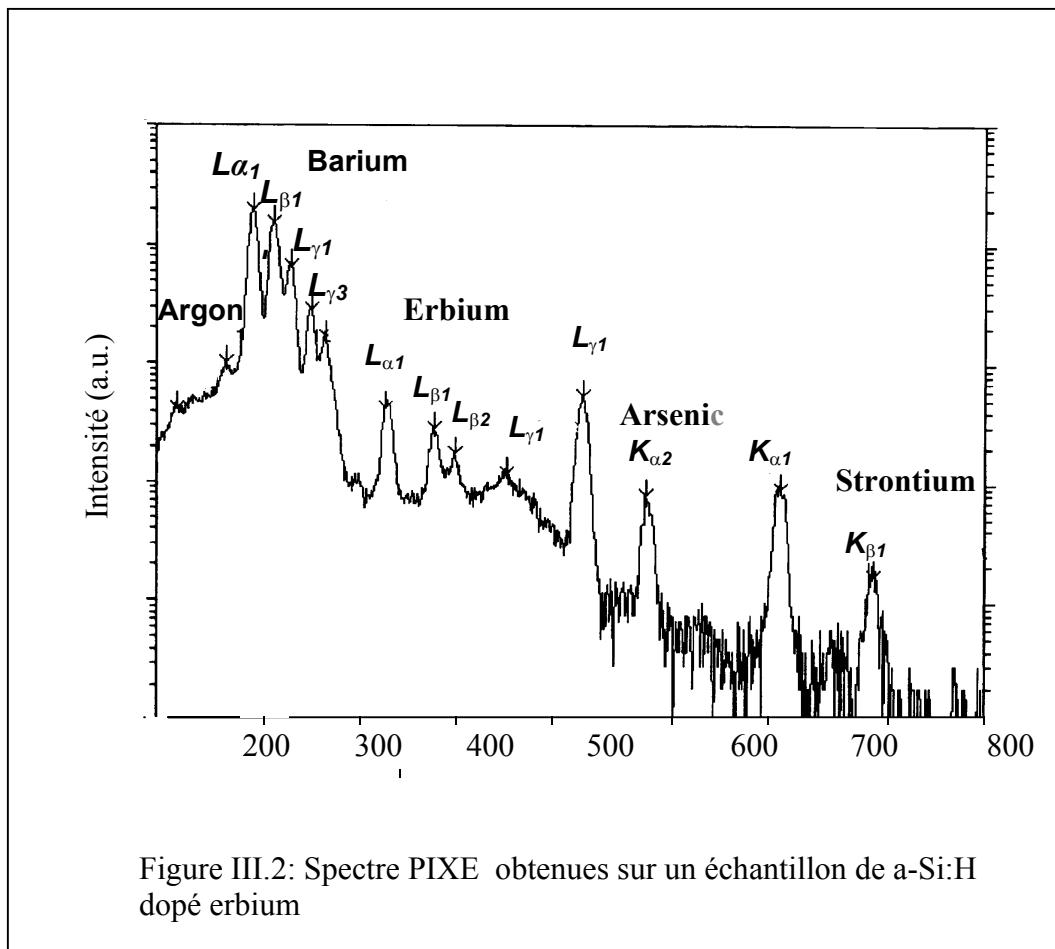


Figure III.1 : Spectre de rétro diffusion, des ions hélium à 2 Mev d'un film de a-Si:H/verre dopé erbium (échantillon X15).

III.2 – Analyses PIXE

Nous avons complété les mesures RBS par des analyses PIXE des protons $^1\text{He}^+$ à 2,5 MeV. Le spectre de la figure III.2 relatif à l'échantillon X15 permet l'identification des éléments le constituant. On distingue les raies L de l'erbium (6,947- 7,809 - 8,188 et 9,128 keV), l'ensemble des raies L du baryum (de 3.947 à 5,809 keV) et quelques traces d'arsenic (10,506 et 11,72 keV), de strontium (14,16 et 15,83 keV) et d'argon (2,96keV). Ces résultats constituent une preuve supplémentaire de l'incorporation de l'erbium, confirmant ceux trouvés par l'analyse RBS.



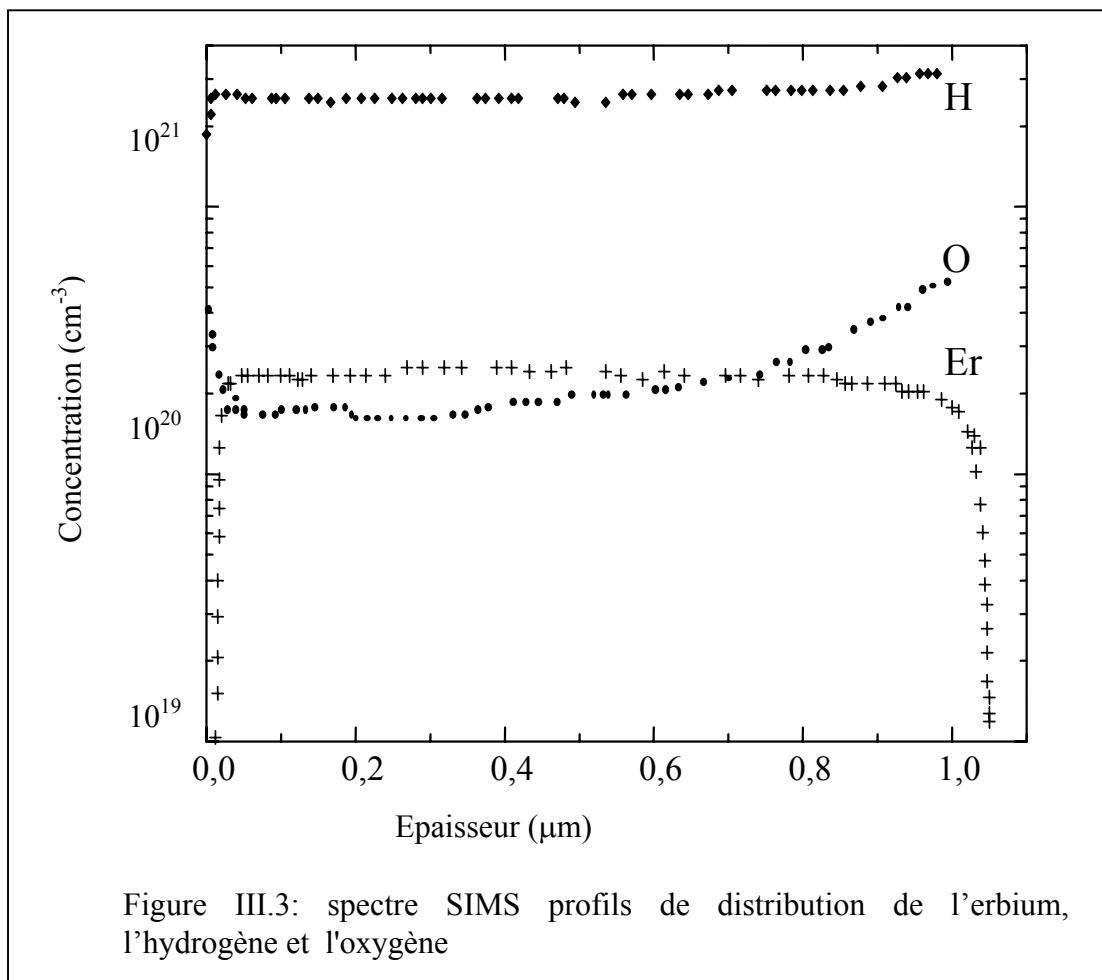
III.3 – Analyses SIMS :

Des analyses à la sonde ionique ont été effectuées pour l'obtention des profils de distribution des principaux éléments (Er, H et O) à l'intérieur des films de a-Si:H et a-Si:H(Er). Les manipulations ont été faites en utilisant deux sortes de bombardement : sous bombardement césium pour l'hydrogène et l'oxygène et sous bombardement oxygène pour l'erbium.

Les profils SIMS, présentés à la figure III.3, mettent clairement en évidence une incorporation de l'erbium dans toute l'épaisseur du film. Il apparaît aussi une similitude dans les profils de distribution des trois principaux isotopes de l'erbium (166, 167 et 168).

Les concentrations en erbium, sont comprises entre 0,8 et 1,7% (tableau III.1) sont comparables à celles déterminées par RBS. Le profil de l'hydrogène est quasiment plat alors que celui de l'oxygène présente un excès au niveau de la surface et de l'interface. Les teneurs sont estimées de l'ordre de 5% à 15% pour l'hydrogène et entre 0,4 et 1% pour l'oxygène.

Ces résultats, en plus de ceux trouvés en RBS et PIXE, apportent une confirmation sur le dopage en erbium des films de a-Si:H, déposés par pulvérisation cathodique assistée d'un magnétron.



Echantillons	[Er] (%)	densité
X17	1.2	2.33
X15	1.25	2.22
Y6	1	2.12
X16	1	
X9	1.6	2.28
X5	1.2	2.28
X12	0.8	2.17
X1	1.7	2.25

Tableau III.1 : Grandeurs expérimentales des films de a-Si:H(Er) déposés à 100 et 240°C recuit à 290°C pendant ½ obtenus par les techniques RBS, SIMS et PIXE

Conclusion

Les analyses RBS, PIXE et SIMS pour l'ensemble des échantillons caractérisés apportent une confirmation sur le dopage en erbium des films de a-Si:H, déposés par pulvérisation cathodique assistée d'un magnétron.

Nous avons montré:

- L'uniformité du dopage et incorporation de l'erbium dans toute l'épaisseur de couche (1µm) comparativement l'implantation ionique ou la profondeur de pénétration des ions erbium ne dépassent pas 0,3 µm) [1].
- la concentration de l'erbium dans les films déposés par pulvérisation D.C varie de 0,8 à 1,7% et dépasse largement les concentrations dans les échantillons implantés.
- Densification des films dopés par rapport à ceux non dopés.

Nous pouvons citer le cas de l'échantillon X17 dopé erbium et déposé à 100°C pour lequel la densité de l'ordre de 2,1 (tableau III.1 est trouvée la même que celle du silicium monocristallin.

Nous allons étudier dans ce qui suit les effet induit par l'erbium sur les propriétés optique et électrique des films.

III.4 – Transmission optique

III.4.1 - Détermination du gap optique et du coefficient d'absorption :

Par des mesures de transmission optique, nous avons procédé à la détermination des paramètres optiques des films (gap optique et indice de réfraction) de silicium amorphe hydrogéné a-Si:H dopés et non dopés en erbium et déposés.

A la figure III.4, nous avons représenté la racine carrée de $\alpha \cdot hv$ en fonction de l'énergie hv des radiations pour deux échantillons X17 et X3 dopés et non dopés erbium et déposés à 100°C. L'extrapolation de la partie forte absorption ($\alpha > 5.10^3 \text{ cm}^{-1}$) selon la relation de TAUC : $(\alpha \cdot hv)^{1/2} = C^{ste}(hv - E_T)$, permet de déterminer le gap de Tauc, E_T . La valeur de E_T est donc obtenue de l'intersection de cette droite avec l'axe des énergies pour une absorption nulle [2]. Nous constatons que la valeur du gap de Tauc passe de 1,86 eV pour l'échantillon X3 non dopé à 1,14 eV dans le cas de l'échantillon X17 dopé erbium.

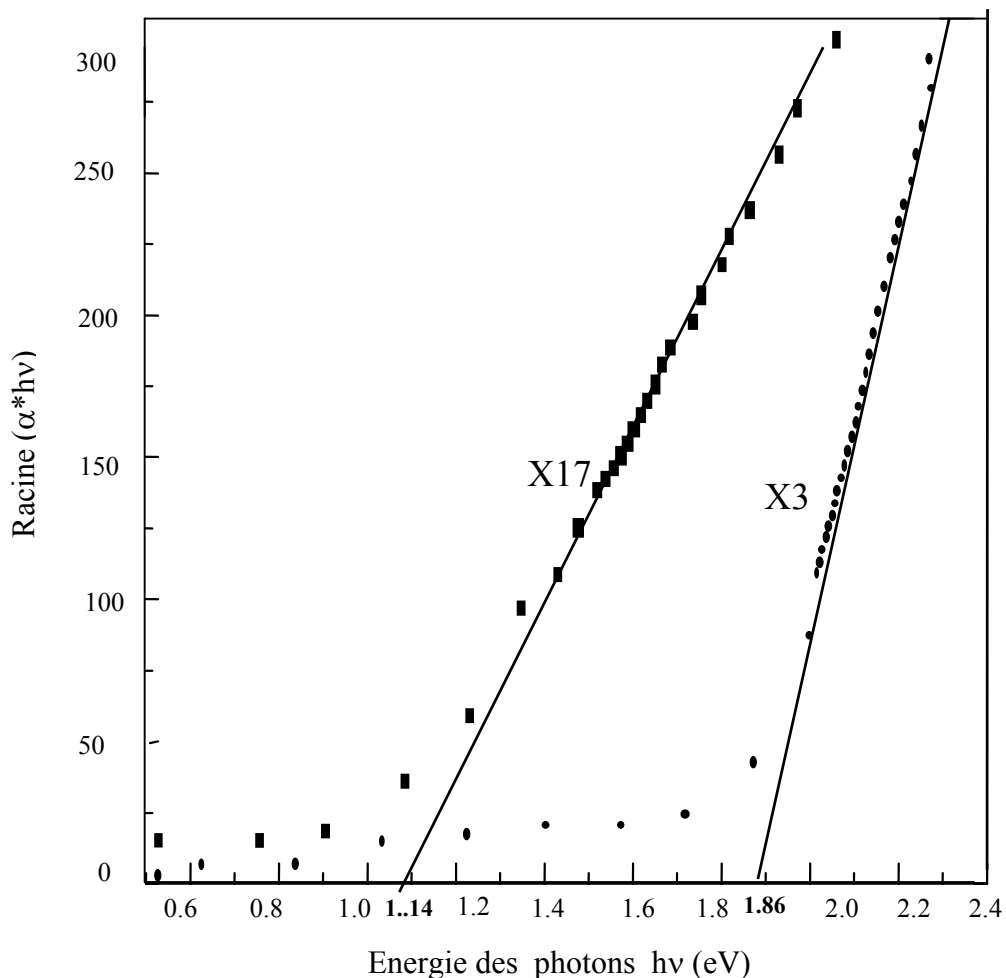


Figure III.4: Variation de la racine carrée de $(\alpha \cdot hv)$ en fonction de l'énergie hv de la radiation pour deux échantillons de a-Si:H, non dopé éch X3 et de a-Si:H(Er) dopée erbium éch X17, déposées sur un support transparent (le verre) à 100°C.

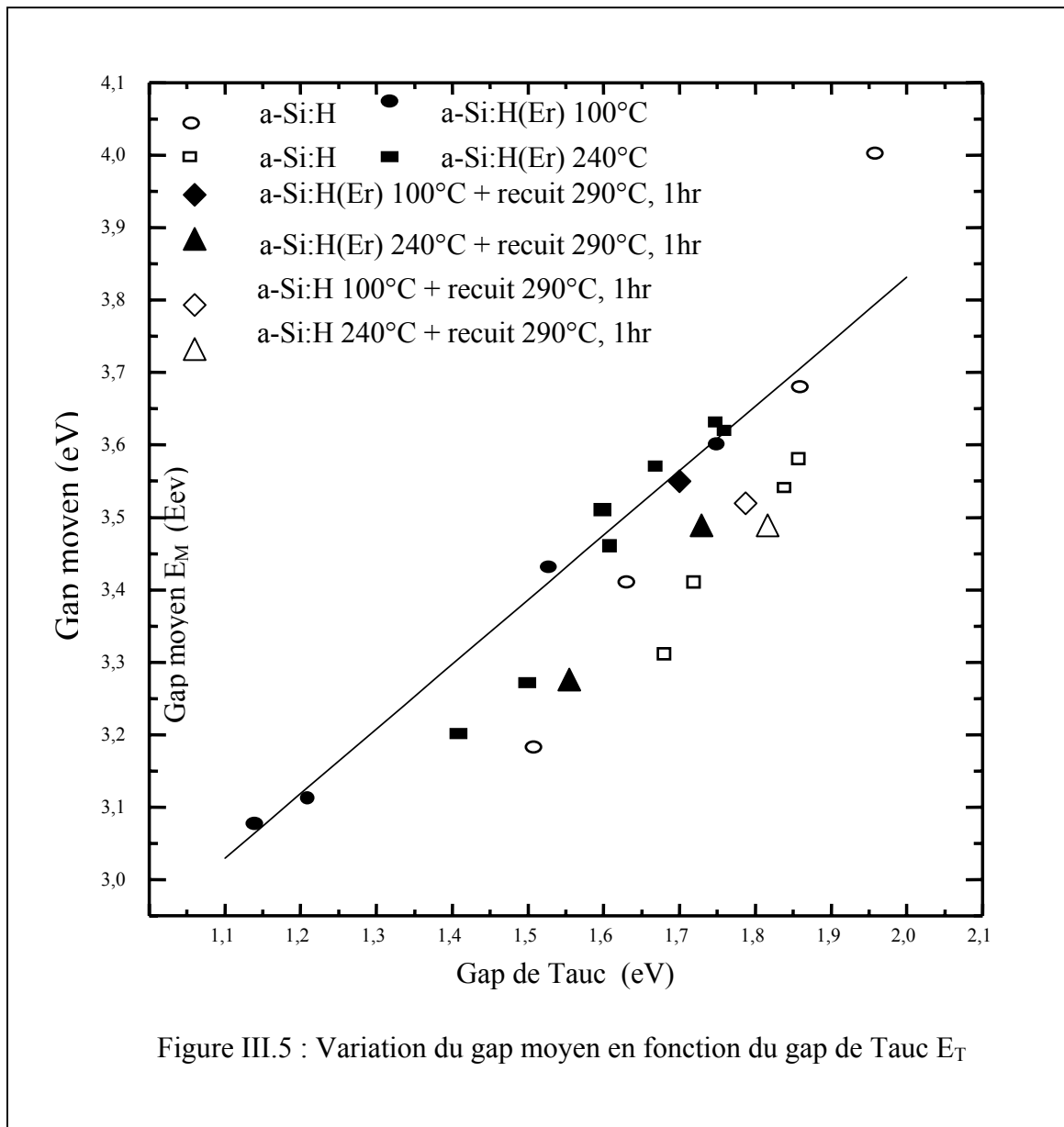
III.4.2 - Variation du gap moyen:

Un modèle simple, applicable aux semi-conducteurs amorphes, a été proposé par Wemple et Didomenico [3] permettant de relier la dispersion de l'indice de réfraction, aux faibles énergies, à l'énergie de l'oscillateur ($h\nu < E_M$).

$$n^2(h\nu) = 1 + \frac{E_M \cdot E_D}{E_M^2 - (h\nu)^2}$$

E_M représente l'énergie moyenne des transitions optiques, mesurant ainsi la force moyenne des liaisons dans le matériau. E_D représente la force moyenne de cette transition et qui dépend du nombre moyen de coordination..

La figure III.5 montre la variation du gap moyen E_M en fonction du gap de Tauc E_T dans les films du a-Si:H/verre dopés et non dopés erbium, déposés à 100 et 240°C. La variation linéaire, observée, indique que l'hydrogène incorporé dans la matrice a le même effet sur les bords de bande que sur les bandes de valence et de conduction dans leur ensemble. Les films déposés à 100°C dopés et non dopés erbium exhibent un gap moyen supérieur à celui des échantillons déposés à 240°C. Ceci est dû au fait que les échantillons déposés à faible température renferment une fraction importante d'hydrogène faiblement lié sous forme de chaînes $(SiH_2)_n$.



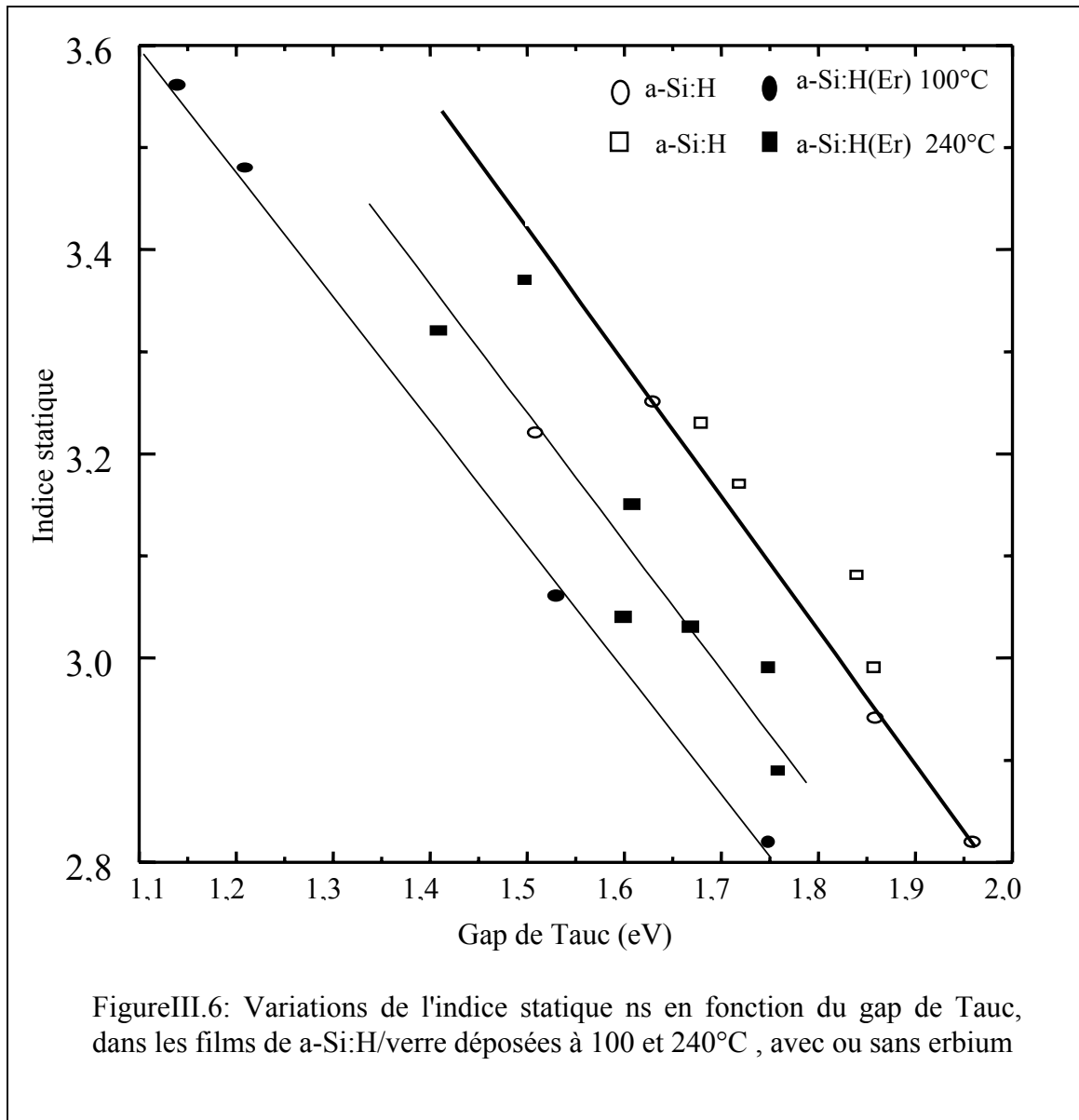
III.4.3 - Variations du gap optique et de l'indice statique :

Nous présentons à la figure III.6, les variations de l'indice statique n_s en fonction du gap optique E_T des films de a-Si:H, dopés ou non dopés erbium, déposés à 100 et à 240°C.

Concernant les films de a-Si:H:Er déposés à 100°C, on observe une augmentation importante dans la valeur de l'indice statique, corrélée à une diminution du gap optique jusqu'à 1.14 eV pour l'échantillon X17. cette valeur est proche du gap du silicium cristallin. La courbe relative aux films déposés à 100°C se trouve au dessous de celle des films déposés à 240°C.

Ces résultats mettent clairement en évidence que l'incorporation d'erbium dans le a-Si:H se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction, donc de l'indice statique (de 3,25 à 3,48)

[4,5] avec une diminution importante du gap optique pour les échantillons dopés par rapport à ceux non dopés erbium .



En vue de l'activation optique des centres Er^{3+} , un recuit thermique est souvent nécessaire à cet effet nous allons commencer par étudier l'effet du recuit thermique sur les propriétés optiques et électriques des échantillons.

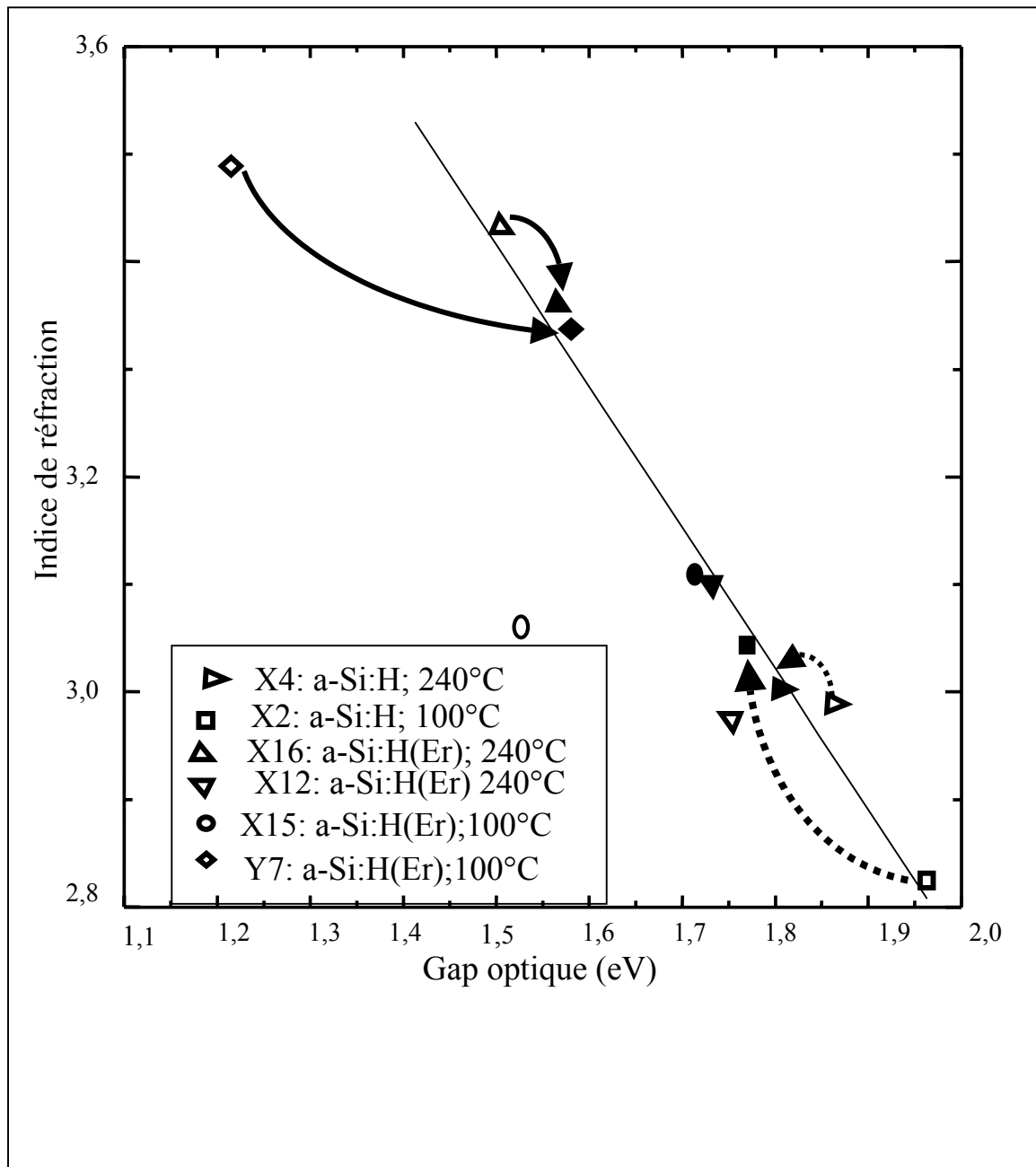
III .4.4 - Effet du recuit thermique sur l'indice et le gap :

Nous présentons à la figure III.7, les variations de l'indice de réfraction statique en fonction du gap optique, des échantillons (tableau I.3 page 25) recuits à 290°C dans un four à l'air libre pendant 1/2 heure. Dans les échantillons dopés erbium on observe, une diminution de l'indice de réfraction corrélé avec une augmentation du gap optique.

C'est le cas pour l'échantillon Y7 déposé à 100°C et l'échantillon X16 déposé à 240°C. La variation est plus importante dans le cas des échantillons dopés erbium et déposés à 100°C (exemple Y7), par rapport à ceux déposés à 240°C (exemple X16).

Ce phénomène déjà observé dans les échantillons implantés erbium [6,7] est attribué à l'oxygène. Son incorporation provoque des modifications notables des paramètres optiques et électriques de la couche (gap optique, indice statique, résistivité électrique).

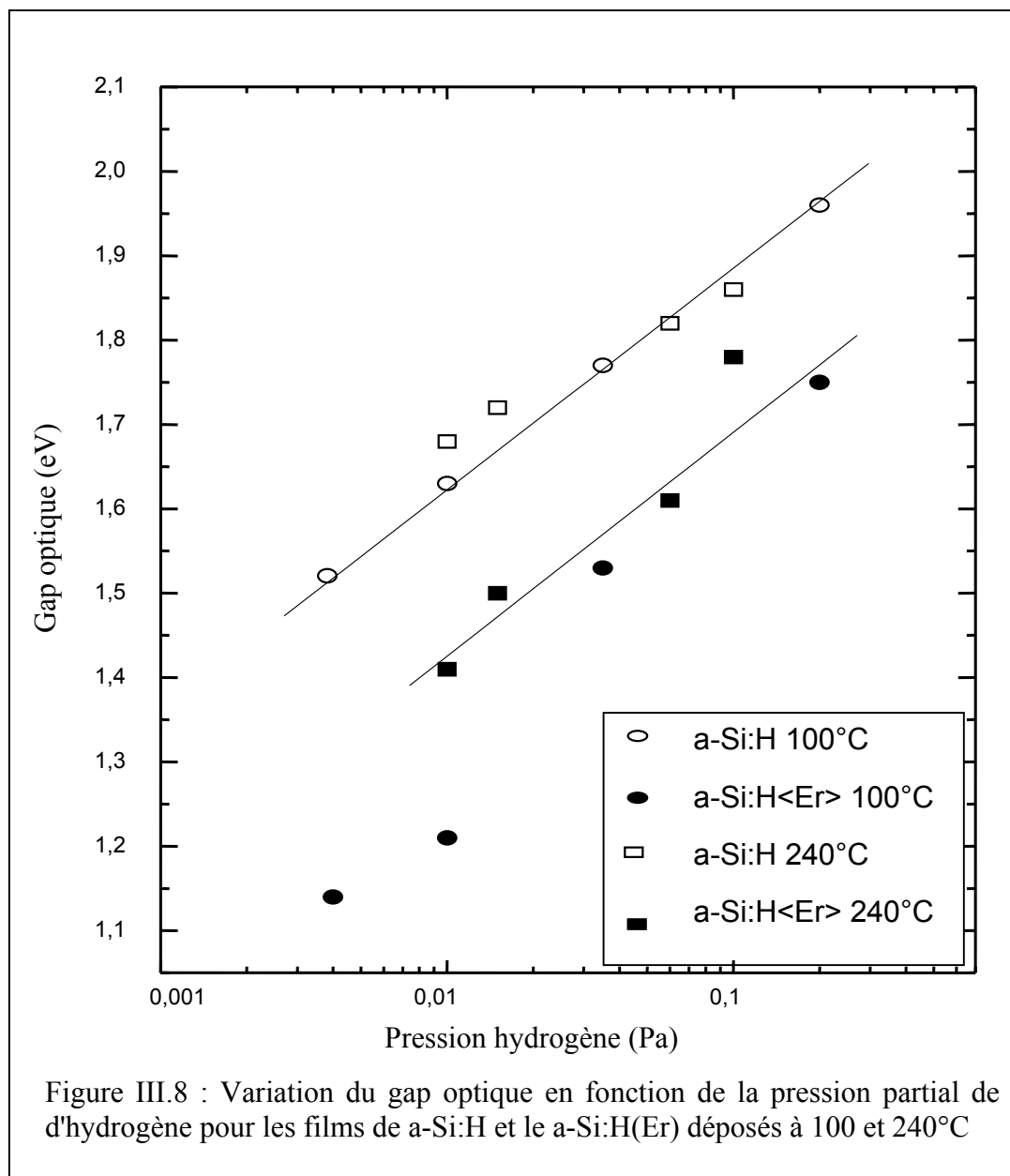
Le phénomène inverse est été observé dans les échantillons non dopés, ceci peut être attribué à l'exo-diffusion de l'hydrogène et l'augmentation des états localisés dans le gap.



III.4.5 - Variation du gap optique en fonction de la pression de l'hydrogène

L'hydrogène incorporé dans la matrice amorphe joue un rôle important sur les propriétés électriques et optiques, il permet la passivation des défauts dans le gap permet de réduire le nombre d'états localisés, situés dans la bande interdite. L'effet de l'hydrogène est donc de stabiliser le matériau d'une part, en diminuant les contraintes et d'autre part en figeant la structure. En plus, la petite taille de l'hydrogène lui permet de relaxer la matrice de silicium sans laisser de déformations importantes. Le désordre du matériau amorphe se trouve diminué.

La figure III.8 présente la variation du gap optique de T_{auc} en fonction de la pression partielle d'hydrogène incorporé dans les films de a-Si:H dopés et non dopés erbium. Nous constatons une augmentation du gap quand la pression de l'hydrogène augmente. La courbe correspondant au films dopés se trouve au dessous de celle relative non dopés, du probablement au caractère métallique des ions erbium. Au fur et à mesure que la concentration en hydrogène augmente, nous assistons à une disparition progressive des états dans le gap et à partir d'une certaine concentration (1%) [8] les liaisons pendantes du silicium sont satisfaites. Ce résultat confirme ceux déjà trouvés dans une étude précédente dans laquelle on a montré que le gap optique. L'effet de l'hydrogène est donc de permettre la relaxation des liaisons Si-H qui passent d'un état contraint à un état plus stable. De ce fait, les queues de bandes de valence et de conduction se rétrécissent.

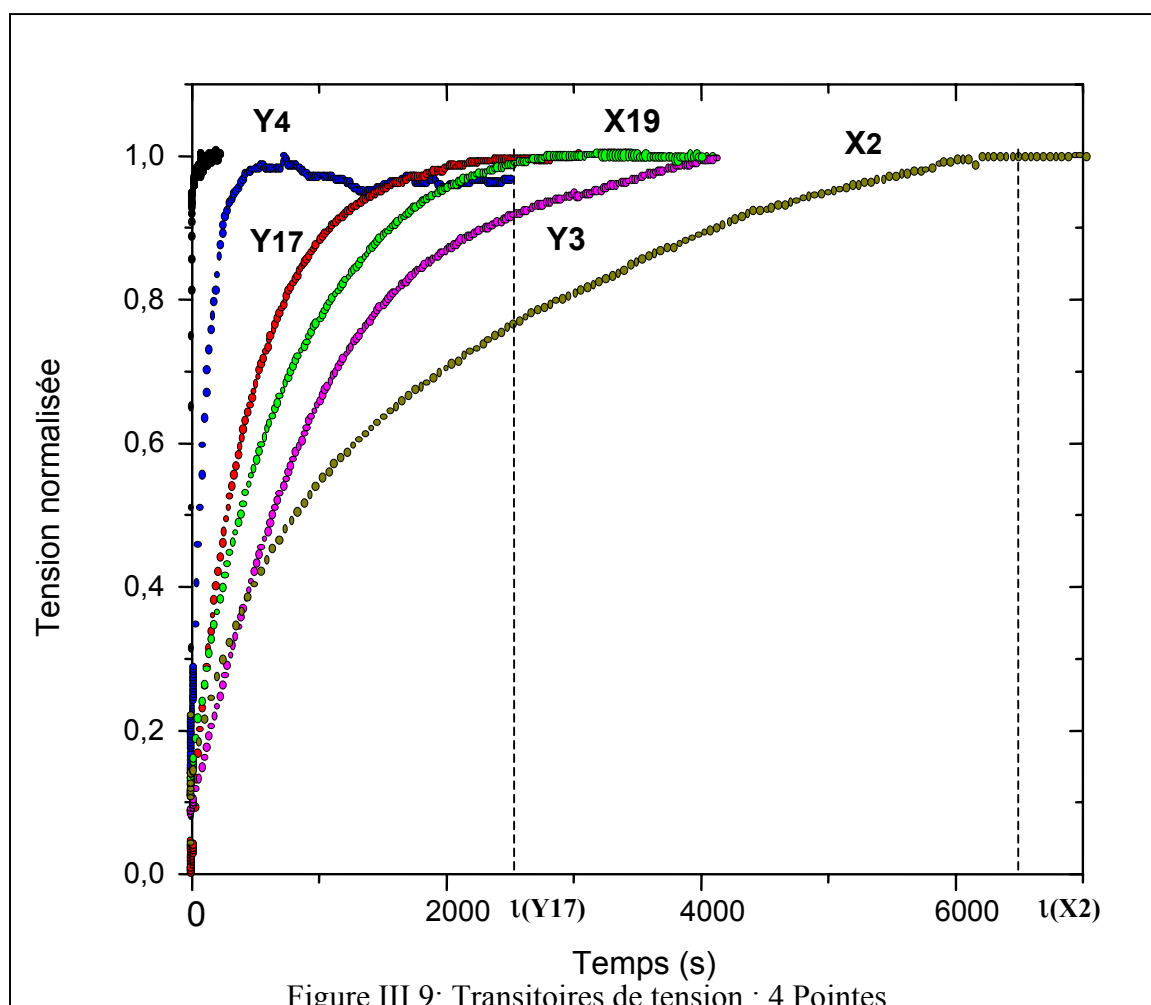


III.5 –Mesures de la résistivité électrique par la méthode des quatre pointes

La technique de mesure quatre pointes facile pourtant dans son utilisation pour la caractérisation des métaux et semi-conducteurs, rencontre certaines difficultés dans les matériaux très résistif comme le a-Si:H, dont la résistivité est de l'ordre de 10^7 à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.

Nous avons constaté le temps nécessaire pour que le matériau se stabilise varie de quelques millisecondes à quelques dizaines de secondes pour les échantillons dopés erbium et atteint plusieurs heures pour les échantillons non dopés lorsque le courant est établi. La variation de cette différence de potentiel suit une cinétique exponentielle de constante de temps τ , dépendant de la nature et des paramètres physiques et optiques du matériau. A cet effet, avant

d'appliquer une autre valeur du courant un temps d'attente d'au moins 5τ est nécessaire pour le retour à l'état d'équilibre. A la figure III.9, nous présentons les courbes $V(t)$ pour les différents films caractérisés.



Nous présentons à la figure III.10 la variation de temps en fonction du gap de Tauc $\tau=f(E_T)$, pour l'ensemble des échantillons étudiés. Cette variation linéaire, en échelle logarithmique, est trouvée la même pour l'ensemble des échantillons étudiés indépendamment du fait que les échantillons soient dopés ou non dopés, de la température de dépôt et du fait qu'ils sont non recuits ou recuits.

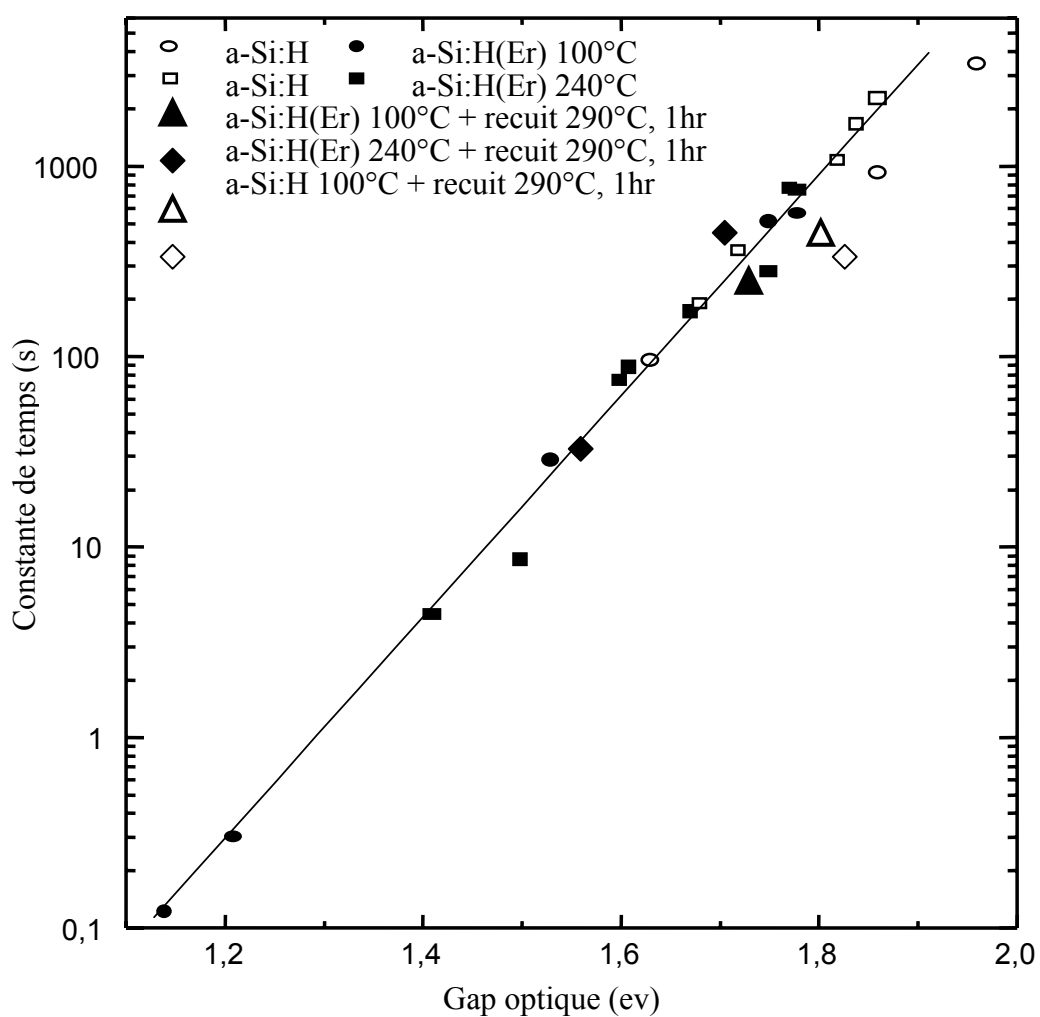


Figure III.11 :Variation de la constante de temps en fonction du gap de tauc, dans les échantillons d'a-Si : H/verre dopés et non dopés erbium déposés à 100°C et à 240°C et recuit à 290°C

III.5.1 - Variation de la résistivité électrique fonction du gap de Tauc:

La mesure de la résistivité électrique se fait à partir de la détermination de la pente $\frac{V}{I}$ de la droite $V=f(I)$ tracée sur 10 points selon la loi : $\rho = 4.53 e \frac{V}{I}$ ou e est l'épaisseur de la couche.

Nous représentons à la figure III.11 les variations de la résistivité électrique en fonction du gap optique des films de a-Si:H dopés et non dopés erbium déposés à 100°C et à 240°C et recuit à 290°C pendant 1h à l'air libre.

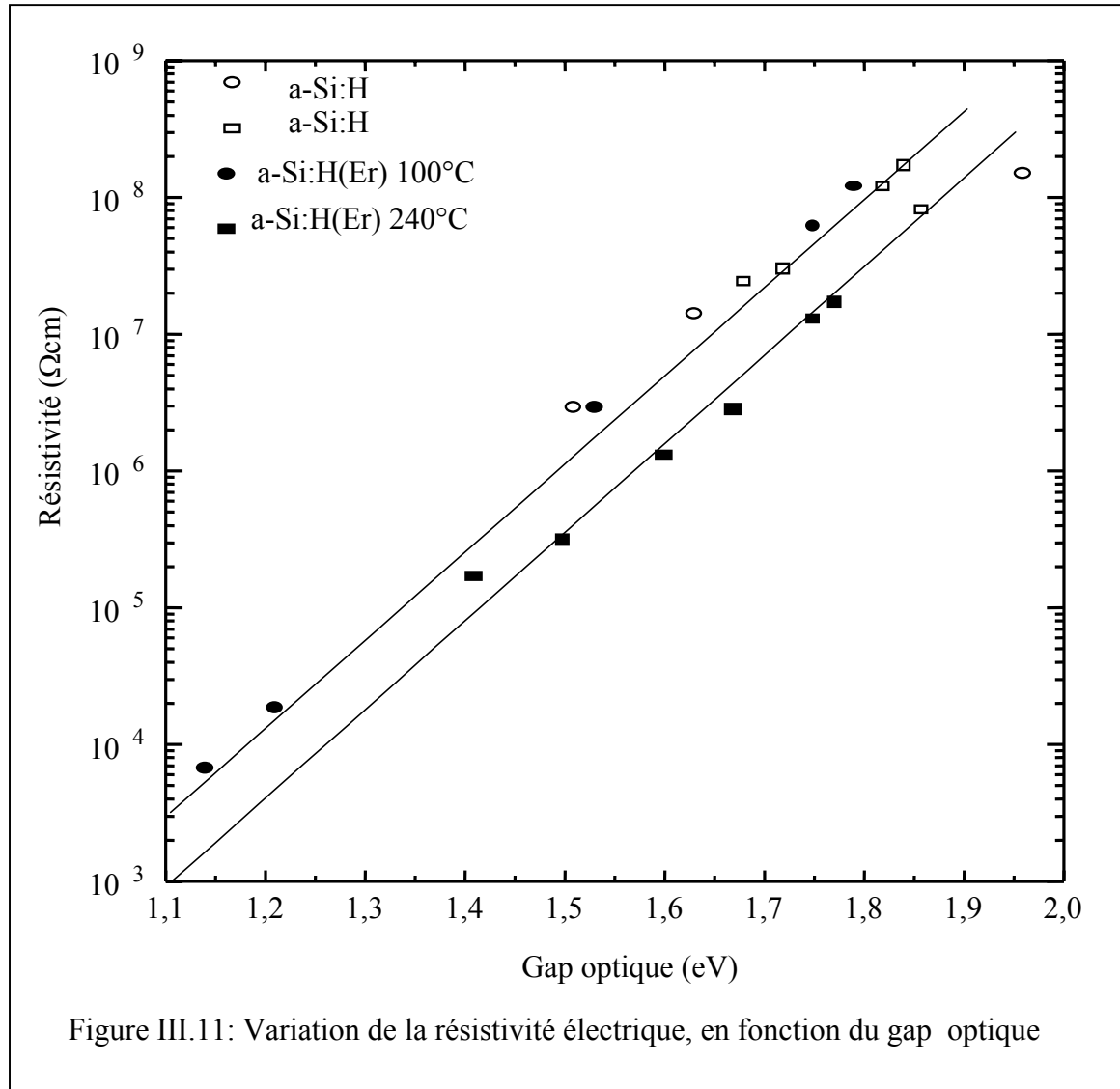


Figure III.11: Variation de la résistivité électrique, en fonction du gap optique

Concernant les films déposés à 100°C on observe une diminution importante de résistivité électrique dans les échantillons dopés erbium par rapport à ceux non dopés, le même comportement est observé dans les échantillons déposés à 240°C . Nous pouvons citer le cas d'un échantillon pour lequel la résistivité est égale à 5350Ωcm pour un gap optique de 1,14 eV valeur proche de celle du silicium monocristallin.

La courbe relative aux films déposés à 100°C se trouve en dessous de celle déposée à 240°C. L'incorporation de l'erbium se traduit, pour les films déposés à 100°C par une diminution importante de la résistivité électrique de 10^8 à $5350\Omega\text{cm}$ dans les échantillons dopés par rapport à ceux non dopés [9].

III.5.2 - Effet du recuit

Nous présentons à la figure III.12 les variations de la résistivité électrique en fonction du gap optique des films de a-Si :H dopés et non dopés erbium déposés à 100°C et à 240°C et recuit à 290°C à l'air libre pendant 1/2 heure.

On constate à l'exception de l'échantillon X12 que la résistivité électrique et du gap optique augmentent dans les échantillons dopés erbium après le recuit thermique, l'écart est plus important dans films déposés à 100°C par rapport à ceux déposés à 240°C.

Pour les films non dopés erbium, on observe une diminution de la résistivité corrélée avec une diminution du gap après le recuit thermique.

Ces résultats mettent en évidence d'une part une diminution importante de la résistivité électrique et du gap optique des échantillons dopés erbium par rapport à ceux non dopés déposés à 100 et 240 °C et d'autre part une augmentation de ces deux grandeurs caractéristiques après un recuit. Cette augmentation peut être corrélée à l'incorporation de l'oxygène durant l'étape de recuit.

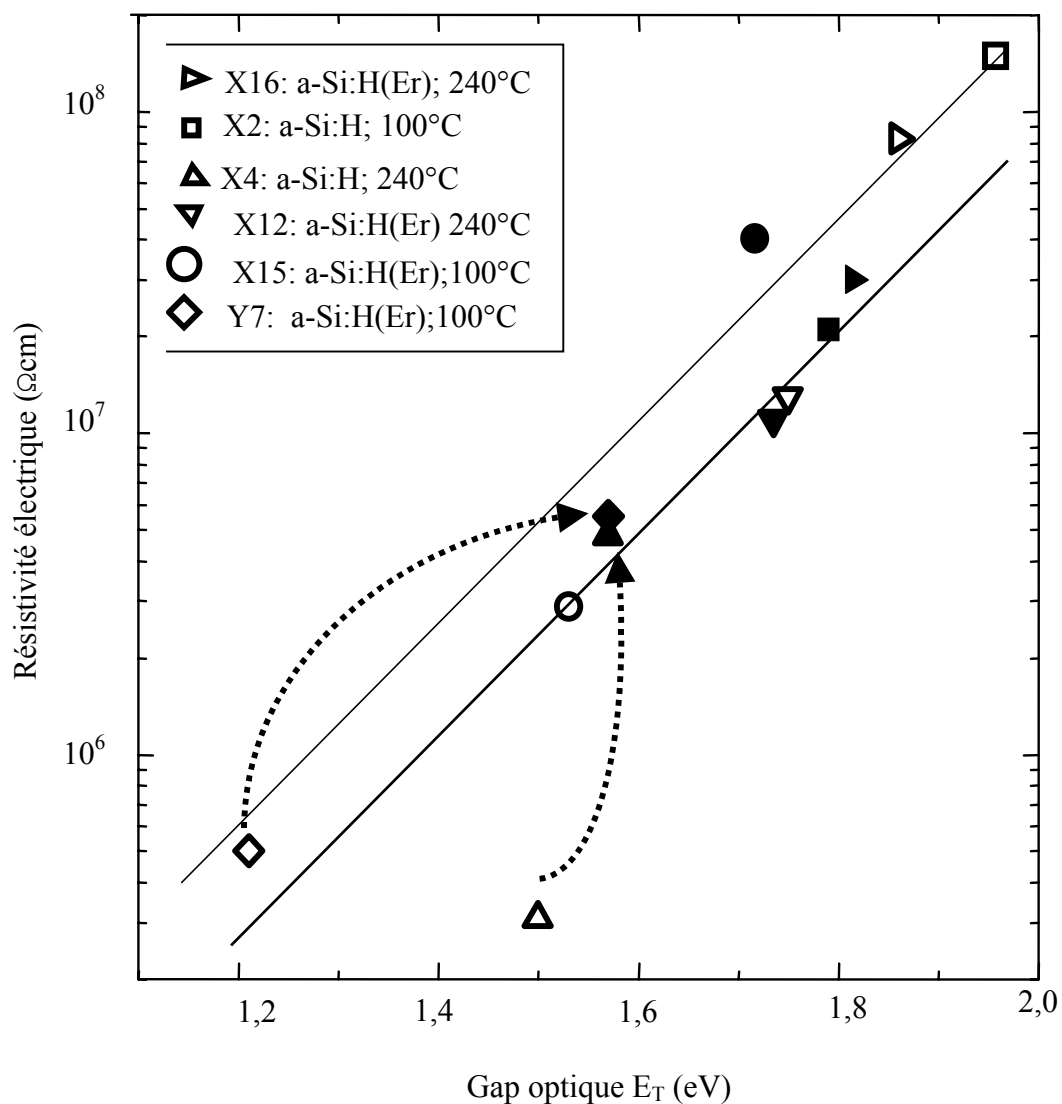


Figure III.12: Variation de la résistivité électrique en fonction du gap optique E_T dans les films du a-Si:H et a-Si:H(Er) déposés à 100 et 240°C avant (symboles vides), et après (symboles pleins) recuit thermique à 300°C sous atmosphère d'oxygène.

Ech	T (°C)	E _T (eV)	n _s	ρ(Ω.cm)	τ (s)
X11	100°C	1.51	3.22	2.85 10 ⁶	
X14	100°C	1.63	3.25	1.4 10 ⁷	339
X3	100°C	1.86	2.94		3390
X2	100°C	1.96	2.82	1.5 10 ⁸	6650
X17	100°C	1.14	3.56	5350-7800	.12
Y7	100°C	1.21 157	3.47 8	2-8.5 10 ⁵ 5.1-5.8 10⁶	3.18 34.85
X15	100°C	1.53 1.72	3.06 3.11	2.9 10 ⁶ 2. 10⁷	28.5 235
Y6	100°C	1.75	2.82	6.1 10 ⁷	505
Y10	240°C	1.68	3.23	2.4-10 ⁷	187
X6	240°C	1.72	3.17	3 10 ⁷	356
X18	240°C	1.84	3.08	1.2-2.2 10 ⁸	1654
X4	240°C	1.86 1.81	2.99 3	8.2 10 ⁸ 3 1 10⁷	2254 385
14	240°C	1.41	3.32	1.7– 3.7 10 ⁵	4.4
X16	240°C	1.5 157	3.434 3.36	2.5-3.8 0 ⁵ 4.5-6.6 10⁶	8.425 33
X9	240°C	1.67	3.03	2.4 10 ⁶	171
X5	240°C	1.61	3.15	1.3 10 ⁶	87.2
<20>	240°C	1.6	3.04	1.3–1.4 10 ⁶	155
X12	240°C	1.75 1.73	2.96 3.10	1.3 10 ⁷ 3.6 10⁷	350 358.6
X1	240°C	1.77	2.90	1.2-2.2 10 ⁷	766

Tableau III. 2 : Grandeurs expérimentales des films dopés et non dopés en erbium et déposés à 100 et 240°C recuit à 290°C pendant ½ obtenus par transmission optique et la méthode 4 pointes.

III.6 – Photoluminescence

Nous avons caractérisé nos échantillons dans le domaine infrarouge afin de mettre en évidence la luminescence caractéristique de l'erbium autour de 1,54 μm correspondant aux transitions entre les niveaux ⁴I_{13/2} et ⁴I_{15/2}.

Les échantillons utilisés pour l'expérience de photoluminescence sont caractérisés par le professeur Tessler et son équipe de l'institut Fisica “Gleb Wataghin”, UNICAMP, du Brésil.

Le tableau III.1 résume les paramètres des films étudiés dans cette partie

Echant	Température de dépôt (°C)	Pression partial de l'hydrogène (Pa)	Epaisseur (μm^2)	gap optique (eV)	$\frac{[Er]}{[Si]}$ (%)
X12	240	0.2	.68	1.75	.84
X15	100	0.035	.94	1.53	1.52
X16	240	0.015	.85	1.50	1
Y7	100	0.01	.94	1.21	1.7
X4	240	0.2	.90	1.86	0
X2	100	0.2	.54	1.96	0

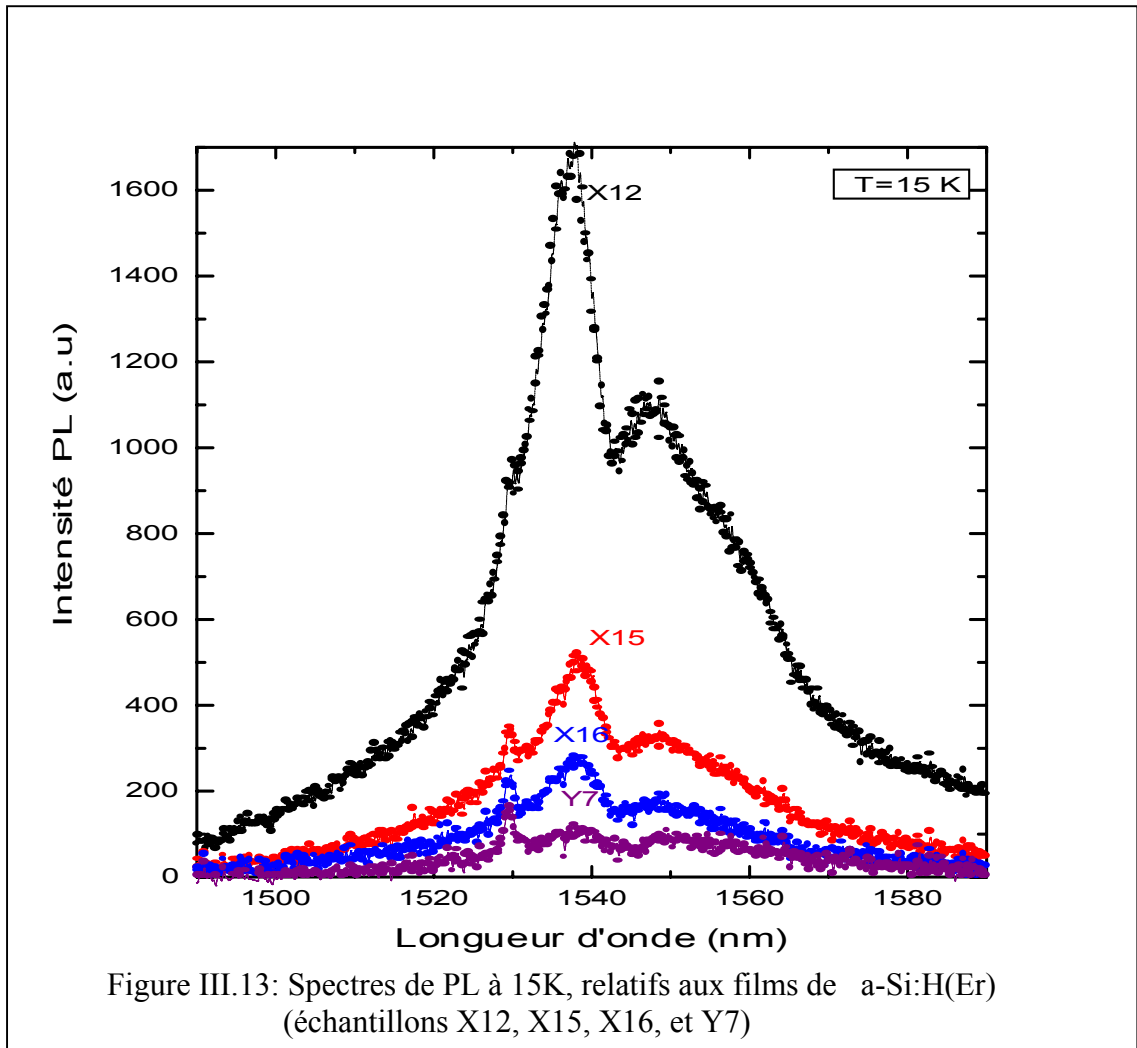
Tableau III.3: paramètres des échantillons étudiés par photoluminescence.

Les mesures de photoluminescence ont été effectués à des températures variant entre 15 et 300K, la source d'excitation est un laser Argon de puissance (P: 20- 70mW) en utilisant l'une des deux raies principales positionnées à 488 et à 514.5 nm.

Nous avons constaté l'absence du signal pour l'ensemble des échantillons analysés, pour cela un recuit thermique est nécessaire afin d'activer les centres optiques Er^{3+} .

III.6.1 – Photoluminescence à 15K :

Sur la figure III.13, nous montrons les spectres de photoluminescence relatifs aux échantillons de a-Si:H(Er) (X12, X15, X16, et Y7) mesurés à 15K. On retrouve les deux pics caractéristiques de la structure à 1549,6 et 1538nm. Le pic à 1529,7nm correspond à la troisième harmonique de la raie laser argon. Le pic dominant correspondant à l'émission à 1538 nm est observé pour l'ensemble des films analysés. Les spectres de PL montrent une augmentation de l'intensité avec l'augmentation du gap optique,(exemple l'échantillon X12, tableau III.3).

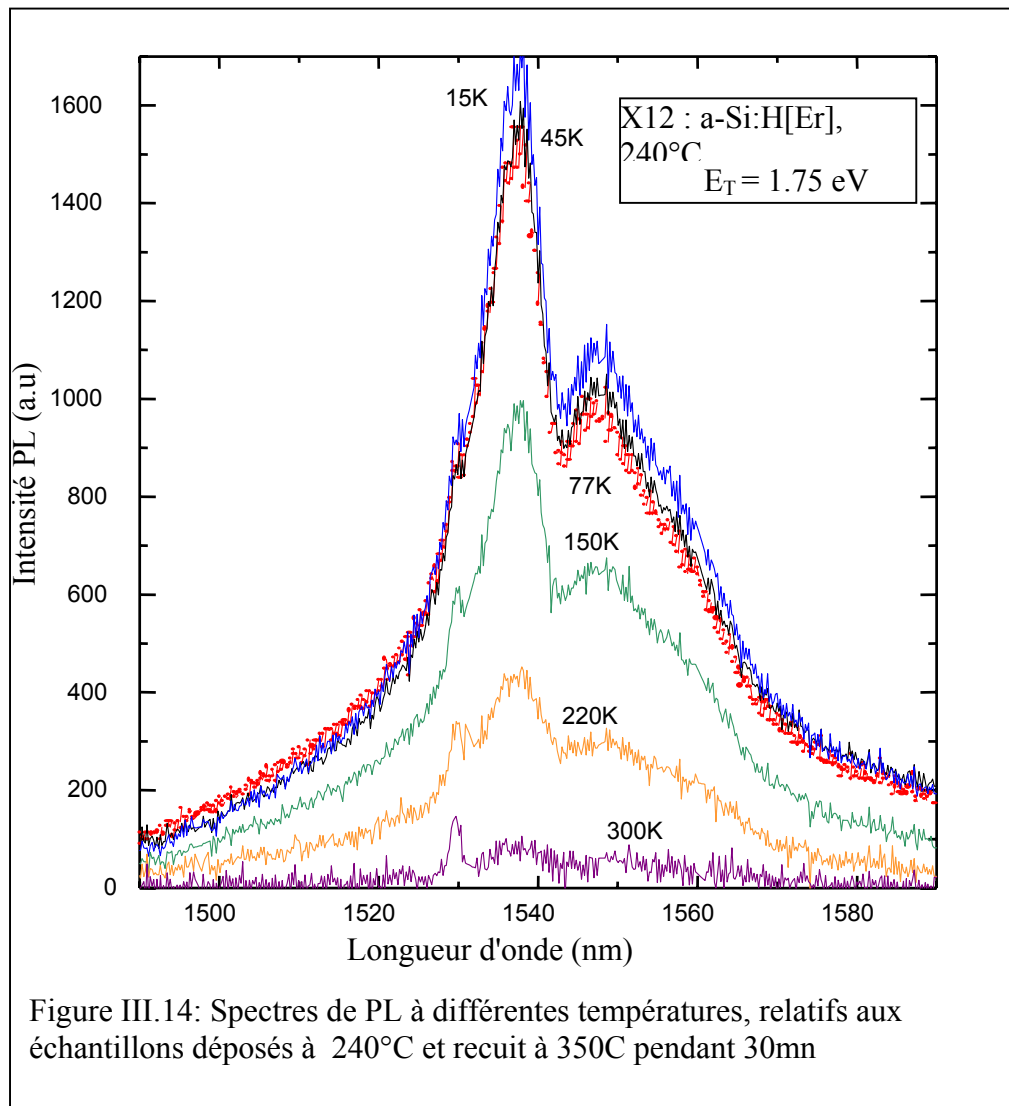


III.6.2 - Influence de la température de mesure

L'incorporation de l'erbium dans les semi-conducteurs cristallins engendre un certain nombre de problèmes, tels que la solubilité de l'erbium pour les forts niveaux de dopage et une forte décroissance de la luminescence avec la température (appelé couramment "quenching" de la luminescence). A cet effet, l'utilisation d'une matrice amorphe pourrait permettre de surmonter ces problèmes et permet de réduire l'effet "quenching" observé lors de luminescence des ions erbium à la température ambiante [10,11].

A la figure III.14, nous avons représenté les spectres de photoluminescence pour différentes températures variant de 15 à 300K, relatifs à l'échantillon (X12) de a-Si:H(Er) déposé à 240°C et recuit à 350°C pendant 30mn sous un flux d'oxygène (2 litres/minute).

Nous avons observé les pics caractéristiques de l'erbium et nous avons pu montrer que les longueurs d'ondes de ces pics sont indépendantes du niveau de dopage des films de a-Si:H(Er) et de la température de mesure variant de 15K à la température ambiante.



L'invariance de longueur d'onde d'émission vis-à-vis de la température de mesure est probablement due au fait que la durée de vie des transitions radiatives dans un état excité des ions erbium est beaucoup plus faible par rapport au silicium cristallin dopé erbium [12].

L'effet de l'oxygène sur la luminescence de l'erbium apparaît à travers l'augmentation du gap optique du matériau, rendant ainsi possible la luminescence jusqu'à la température ambiante.

III.6.3 - Influence de la température de mesure « Quenching thermique »

Nous avons reportés à la figure III.17 la variation de l'intensité de photoluminescence à 1538nm en fonction de l'inverse de la température, dans la gamme 15 à 300K, pour les quatre échantillons étudiés (tableau III.1).

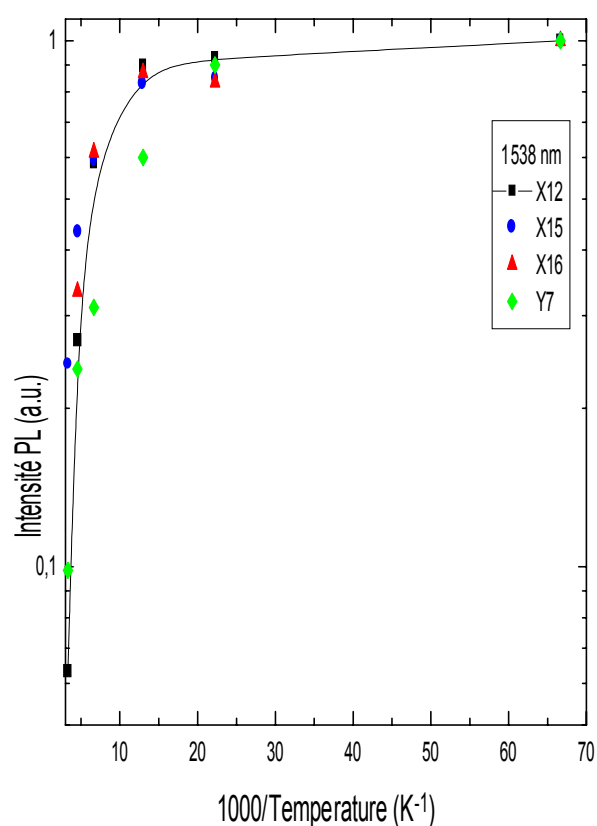
On constate une décroissance de la luminescence appelée "quenching" quand la température augmente de 15 à 300K. Cette décroissance devient importante à la température ambiante, à l'exception de l'échantillon Y7. Le rapport des intensités de PL (1538 et 1549,6nm) à 15K et à la température ambiante, est de 15 et 12%.

$$\frac{I_{PL}(300K)}{I_{PL}(15K)} = 15 \text{ et } 12\%.$$

Les intensités de photoluminescence à 1538 et 1549,6nm enregistrent une diminution d'un facteur 6 à 8.respectivement par rapport à celles enregistrés à 15K (figure III. 18).

En comparaison avec les échantillons de silicium de silicium cristallin ou le signal de photoluminescence disparaît complètement au delà de 200K.

Ces résultats montrent que l'incorporation des ions erbium dans la matrice amorphe a-Si:H donne de meilleurs résultats comparés à ceux obtenus dans les matrices de silicium cristallin [13,14].



FigureIII.15: Variation de l'intensité normalisée du pic PL à 1538 nm en fonction de l'inverse de la température pour les échantillons (X12, X15, X16, et Y7)

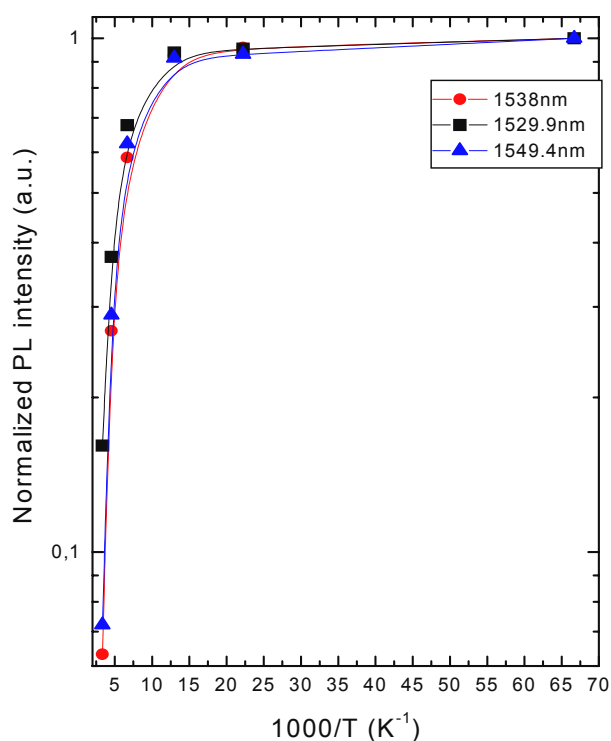
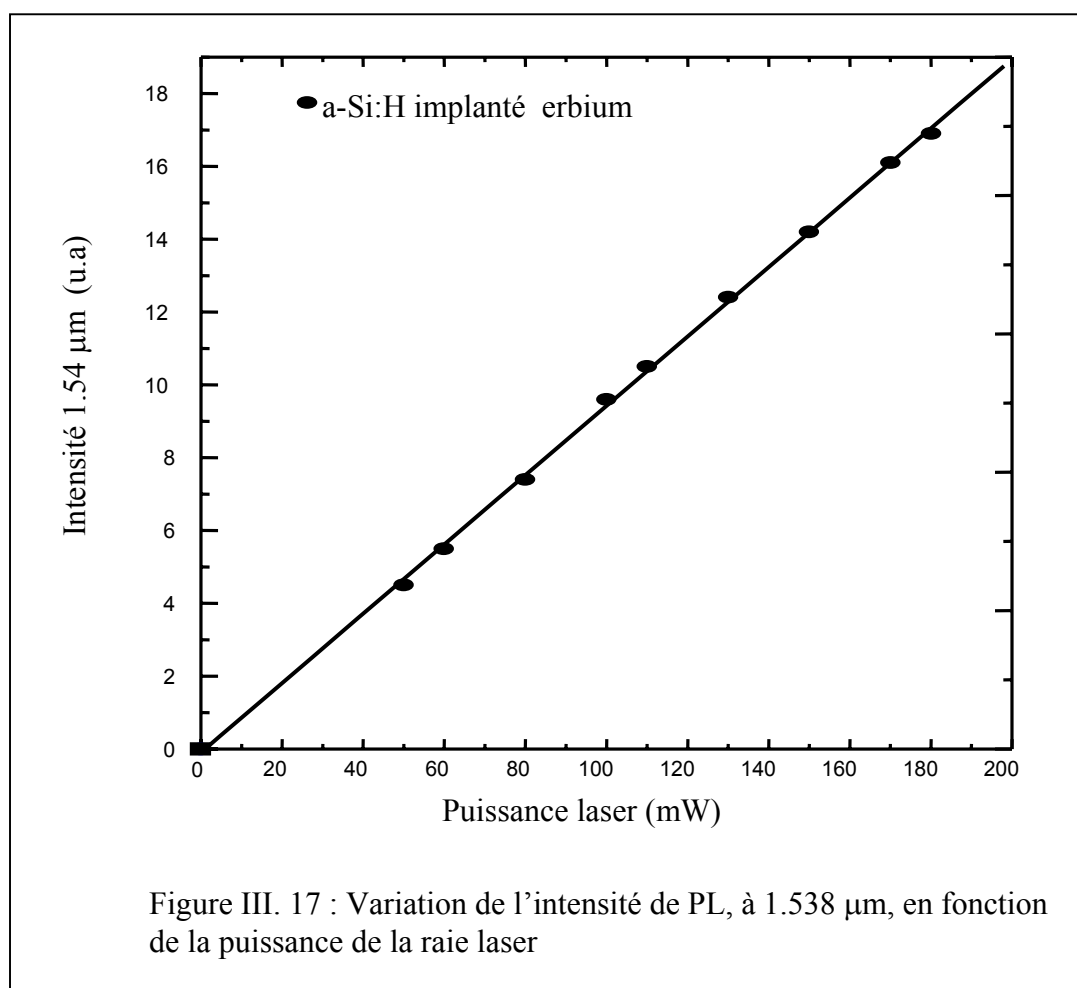


Figure III.16 : Variation de l'intensité normalisée des pics 1538 et 1549,6 nm en fonction de l'inverse de la température

III.6.4 - Effet de la puissance excitatrice du laser

L'étude de l'évolution de l'intensité de PL, en fonction de la puissance de la raie excitatrice du laser argon permet d'avoir des indications sur les mécanismes d'excitation de la luminescence de la terre rare. Sur les figures III.17 et III.18, nous montrons les courbes de variation de l'intensité de la photoluminescence, à 1.538 μm , dans les films de silicium amorphe hydrogéné implanté en erbium et dans les films de a-Si:H dopés in situ en fonction de la puissance de la raie laser (488 nm), respectivement à la température ambiante. Les résultats de cette figure révèlent clairement l'existence de deux mécanismes distincts de l'excitation de la terre rare.

L'intensité de PL de l'erbium dans les films implantés (énergie: 300 keV, dose: 10^{14} cm^{-2} , recuit : 850°C, 15s), à la température ambiante, varie linéairement dans la gamme de puissance comprise entre 0 et 180 mW. Du fait que le profil d'erbium est confiné sur une profondeur de l'ordre de 3000Å, le processus de l'excitation de la luminescence des centres optiques Er^{3+} serait d'avantage dû à une activation par un pompage optique de la raie 488nm du laser dont la profondeur de la pénétration est l'ordre du micron, qu'à une photo génération de paires électrons - trous.



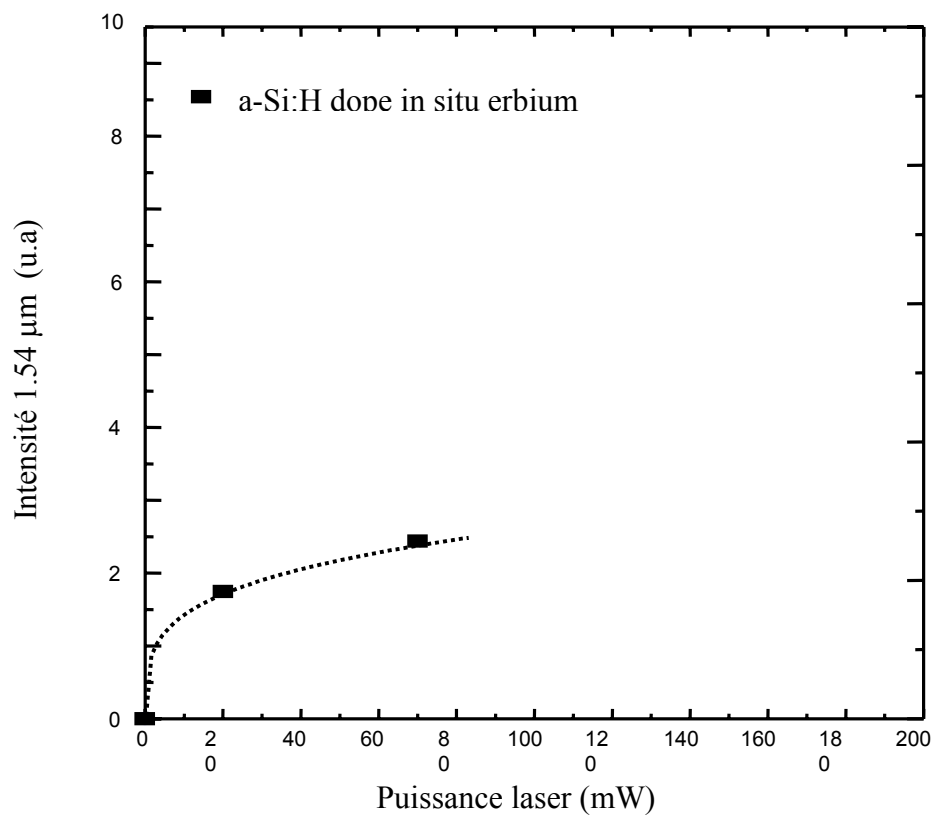


Figure III. 18 : Variation de l'intensité de PL, à 1.538 μm, en fonction de la puissance de la raie laser

La variation de l'intensité de PL à 1.538 μm, à 15K, dans les films dopés in situ en erbium est non linéaire et tend à saturer pour les puissances élevées. Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer cette dépendance [15] : Le premier met en jeu une photo-génération de paires électron-trou plutôt qu'à travers une absorption optique directe. Un tel processus de l'excitation implique une recombinaison de la paire électron - trou piégée sur un niveau associé à l'erbium situé dans la bande interdite de la matrice a-Si:H suivie par un transfert de l'énergie de la recombinaison aux ions Er^{3+} .

Le second met en jeu un processus Auger dans lequel un électron de la bande de conduction est piégé par un défaut dans l'état D^0 qui passe dans l'état D^- . Par suite d'une interaction coulombienne, l'énergie est transférée dans le système des électrons 4f de l'erbium où la transition

$${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} \text{ a lieu.}$$

Ech	P _H (Pa)	e (μm)	E _T (eV)	E _D (eV)	E _M (eV)	n _s	ρ(Ω.cm)	τ (s)	[Er] (%)	densité	T dépôt
X11	.004	1.08	1.51	29.8	3.18	3.22	2.85 10 ⁶		0		100°C
X14	.01	1.06	1.63	32.8	3.41	3.25	1.4 10 ⁷	339	0		
X3	.035	.96	1.86	28.14	3.67	2.94		3390	0		
X2	.7	.53	1.96	27.8	4	2.82	1.510 ⁸	6650	0		
X17	.004	1.02	1.14	35.9	3.07	3.56	5350-7800	.12	1.2	2.33	
Y7	.01	0.94	1.21 157	33.94	3.08	3.47 8	2-8.5 10 ⁵ 5.1-5.8 10⁶	3.18 34.85			
X1	.035	.94	1.53 1.72	28.8 30.86	3.43 3.56	3.06 3.11	2.9 10 ⁶ 2. 10⁷	28.5 235	1.25	2.22	240°C
Y6	.7	.69	1.75	25.00	3.60	2.82	6.1 10 ⁷	505	1	2.12	
Y10	.01	1.02	1.68	29	3.31	3.23	2.4-10 ⁷	187	0		
X6	.015	.087	1.72	30.8	3.41	3.17	3 10 ⁷	356	0		
X18	.06	0.78	1.84	30.1	3.54	3.08	1.2-2.2 10 ⁸	1654	0		
X4	.7	.90	1.86 1.81	28.7 27.48	3.58 3.5	2.99 3	8.2 10 ⁸ 3 1 10⁷	2254 385	0	2.01	
14	.01	1	1.41	32.2	3.2	3.32	1.7– 3.710 ⁵	4.4			
X16	.015	.85	1.5 157	35.3 33.7	3.27 3.26	3.434 3.36	2.5-3.8 0 ⁵ 4.5-6.6 10⁶	8.425 33	1		
X9	.7	.67	1.67	29.2	3.57	3.03	2.4 10 ⁶	171	1.6	2.28	
X5	.06	.85	1.61	31.2	3.46	3.15	1.3 10 ⁶	87.2	1.2	2.28	
	.7	.8	1.6	30.6	3.51	3.04	1.3–1.4 10 ⁶	155			
X12	.7	.68	1.75 1.73	28.3 30.56	3.63 3.50	2.96 3.10	1.3 10 ⁷ 3.6 10⁷	350 358.6	0.8	2.17	
X1	.7	.76	1.77	26.7	3.62	2.90	1.2-2.210 ⁷	766	1.7	2.25	

Tableau III.4 : Grandeurs expérimentales des films de a-Si:H et a-Si:H(Er) déposés à 100 et 240°C et après recuit à 290°C et à 350°C pendant 1/2 heure, obtenus par différentes techniques de caractérisation

III.7 – REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

- [1] - M. Kechouane - Thèse doctorat d'Etat - USTHB (1998).
- [2] - Clark, 1980, Polycrystalline and Amorphous Thin Film Devices, 1980, edited by L.L. Kamerski (NW academic), pp 1135-1152.
- [3] - S.H. Wemple and M. Didomenico Phys. Rev. B3, (1971), 1338.
- [4] - M. Kechouane, N. Beldi, O. Mouheb, T. Mohammed-Brahim, A. S. Barrière, H. L'Haridon, and M. Gauneau, Phil. Mag. B 79, 1205 (1999).
- [5] - O.Mouheb, M.Kechouane - ICMSE (USTHB 24 -27 novembre 1999).
- [6] - M. Kechouane, N. Beldi, T. Mohammed-Brahim, H. L'Haridon, M. Salvi, M. Gauneau et P.N. Favennec, Phil. Mag. B, vol. 77 N°1, (1998) pp 137- 145.
- [7] - J.H.Shin ,R.Serna, G.N.Hoven, A.Polman, W.G.J.M.Sark and A..M.Vredenberg 1996 Appl.Phys.Lett 68 997.
- [8] – M. Kechouane, N. Beldi , T. Mohammed-Brahim , M. Salvi, M.Gauneau et P.N.Favennec – philosophical Magazine B, 1998, Vol.77, N°.1, 137-145
- [9]- M. Kechouane , N. Beldi , O. Mouheb , T. Mohammed-Brahim , H. L'Haridon , A.S. Barriere et M. Gauneau . Congrès euroMéditerranéen de la matière Condensée (CEM2C) – Nantes 8-11 septembre 1998.
- [10]- 11 R. Janssen, in Selected Topics of Semiconductor Physics and Technology, edited by G. Abstreiter, M.-C. Amann, M. Stutzmann, and P. Vogl ~Walter Schottky Institut, Tech. Univ. Munich, (2000), Vol. 31.
- [11] R. Janssen, A. Janotta, D. Dimova-Malinovska, and M. Stutzmann - Phys. Rev. B 60, 13 561 (1999).
- [12]- M.S. Bresler, O.B. Gusev Mater. Sci. Eng. B, 81 :52, 2001
- [13] M. S. Bresler, O. B. Gusev,V. Kh. Kudoyarova, A. N. Kuznetsov, P. E. Pak, E. I. Terukov, I. N. Yassievich, B.P. Zakharchenya, W. Fuhs, and A. Sturms, Appl. Phys. Lett. 67, 3599 (1995).
- [14] - O. Mouheb, M. Kechouane, L.RTessler - E-MRS 2002 Spring Meeting, Strasbourg (France), june 18-june 21, 2002.
- [15] - E.I. Terukov, A.N. Kuznetsov, E.O. Parshin, G.Weiser, and H. Kuehne, Semiconductors 31(7), 1997, pp. 738-739.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail porte sur la caractérisation par photoluminescence des films de silicium amorphe hydrogéné dopés in situ en erbium et déposés par pulvérisation cathodique D.C. assistée d'un magnétron. Des couches de silicium amorphe hydrogéné dopées fortement en erbium ont été déposées à 100 et à 240°C sur des substrats de quartz et de silicium.

L'analyse par RBS et par SIMS mettent clairement en évidence l'incorporation de l'erbium dans toute l'épaisseur de la couche (1µm) avec des concentrations uniformes comprises entre 1 et 2%.

Par des mesures de transmission optique une augmentation de l'indice statique (de 3,25 à 3,48), corrélée à une diminution importante du gap optique (jusqu'à 1,14 eV) a été clairement établie.

L'incorporation de l'erbium se traduit, pour les films déposés à 100°C, par une diminution importante de la résistivité électrique (de 10^8 à 5500 Ωcm).

Les premières études en photoluminescence ont permis de montrer l'absence d'une luminescence caractéristique de l'erbium dans les couches de a-Si:H(Er), avant recuit. Après un recuit à 350°C sous flux d'oxygène, nous avons observé une luminescence caractéristique des ions Er^{3+} autour de 1.54 µm correspondant à la transition entre les états $^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{15/2}$. Cette luminescence est favorisée par un environnement isolant autour de l'erbium, due à la présence de l'oxygène dans les films de a-Si:H(Er). L'oxygène est incorporé durant le recuit thermique des films de a-Si:H(Er) sous flux d'oxygène gazeux. L'effet de l'oxygène sur la luminescence de l'erbium apparaît à travers l'augmentation du gap optique du matériau, rendant ainsi possible la luminescence jusqu'à la température ambiante.

L'effet du recuit utilisé a été clairement établi dans la mesure où nous avons pu observer une augmentation de la résistivité électrique et une diminution de l'indice de réfraction des couches de a-Si:H dopées en erbium.

Ces résultats expérimentaux obtenus sur les films du silicium amorphe hydrogéné dopés in situ en erbium et déposés par pulvérisation D.C., sont très encourageants.

On peut envisager des applications dans la réalisation de dispositifs optoélectroniques (guides d'onde, diodes électroluminescentes,...) émettant dans l'infrarouge, intégrés dans les circuits électronique et fonctionnant à la température ambiante.