

N° d'ordre 2002-17



THESE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR
DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON
Spécialité : matière condensée.

par

David AMANS

Microsources photoniques à base de nanocristaux de silicium

Thèse soumise aux membres du Jury :

MM.	J. MUGNIER	Président
	R. RIGNEAULT	Rapporteur
	R. RIZK	Rapporteur
	N. MAGNEA	
	P. MELINON	
Mme.	C. REYNAUD	
M.	J. JOSEPH	Directeur de thèse

Thèse préparée au sein du laboratoire électronique, optoélectronique et microsystème (LEOM), UMR 5512 - Ecole Centrale de Lyon

N° d'ordre 2002-17



THESE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR
DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON
Spécialité : matière condensée.

par

David AMANS

Microsources photoniques à base de nanocristaux de silicium

Thèse soumise aux membres du Jury :

MM.	J. MUGNIER	Président
	R. RIGNEAULT	Rapporteur
	R. RIZK	Rapporteur
	N. MAGNEA	
	P. MELINON	
Mme.	C. REYNAUD	
M.	J. JOSEPH	Directeur de thèse

Thèse préparée au sein du laboratoire électronique, optoélectronique et microsystème (LEOM), UMR 5512 - Ecole Centrale de Lyon

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier mes parents qui m'ont permis de poursuivre mes études sans que je n'ai jamais de soucis matériels et qui m'ont toujours soutenu moralement.

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Electronique Optoélectronique et Microsystème dirigé par Guy Hollinger que je remercie de m'avoir accueilli.

Merci à toute l'équipe du CEA Saclay de m'avoir accueilli pour mon DEA et pour ce qui fut donc mes premiers travaux de recherches. Notamment, merci à Cécile Reynaud et à Olivier Guillois de m'avoir permis d'user de leur savoir et de leur temps. Merci encore à Cécile pour avoir entièrement lu et critiqué mon manuscrit. Puissent nos collaborations futures être aussi fructueuses que nos collaborations passées.

Ma route n'a eu de cesse de croiser celle de Gilles Ledoux au cours de ces trois dernières années. De Saclay à Göttingen, il fut très certainement ce que l'on pourrait qualifier de directeur de thèse caché (mentor est un peu désuet). Outre nos discussions scientifiques toujours mouvementées, son support en Allemagne me fut d'un grand secours et contribue grandement à la réussite de cette étude.

Merci à la région Rhône Alpes qui, grâce au financement Eurodoc, permit mes deux longs séjours en Allemagne, à Göttingen, dans l'équipe du Professeur Huiskens. Merci donc à Friedrich Huiskens de m'avoir accepté au sein de son laboratoire et de m'avoir laissé totalement libre de mener mes expériences (enfin Gilles surveillait tout de même). De plus, Friedrich me démontra avec brio que la rigueur allemande n'est pas qu'un mythe, même si cela peut quelquefois être déconcertant.

Merci à Alain Gagnaire de n'être jamais parti en courant de son bureau quand, le regard braqué sur mes baskets, je lui lançais la voie emplies du désespoir de celui qui doute : "j'ai une question bête". Phrase qui lui coûtait généralement 2 heures de son temps. Il fut, avant d'être un collègue, un professeur. Un grand merci donc.

Merci également à Yves Robach pour les mêmes raisons.

Merci à Ségolène Callard pour son aide précieuse dans la phase finale de la rédaction de mon manuscrit ainsi que dans la préparation de ma soutenance. Grâce à son aide, j'ai pu donner, le jour de ma soutenance, l'image d'une personne calme et douée d'une bonne diction...

Merci à Roland Dubent d'avoir entretenu, avec ses doigts de fées, l'appareillage de dépôts dont les pompes produisent un ronronnement prompt à

achever ce que la digestion de début d'après midi entame : l'assoupissement. Merci à lui de m'avoir sacrifié des soirées pour nos expériences. Enfin, merci pour les cèpes.

Merci à Brice Devif pour son aide lors des mesures d'ellipsométrie. Je lui dois également mes premiers pas (ou mes premières chutes) à l'aïkido.

Merci à Magali Phaner-Gontorbe ainsi qu'à Marie-Hélène Rouillat pour avoir supporté mon squat permanent des ordinateurs de l'étage (transformés en centres de calculs) , ainsi que pour les images AFM qu'elles ont réalisés pour moi à Lyon.

Merci à Jacques Joseph, mon directeur de thèse, pour m'avoir laissé un grand libre arbitre au cours de mon étude. Je tiens également à lui signifier ma gratitude pour son ouverture d'esprit et sa patience avec moi. La forêt vierge n'est peut être pas une fatalité! Il aura de plus amplifié un trait déjà présent chez moi, le goût pour la taquinerie, que nous partageons. Mais ceci n'est peut être pas une bonne chose. Je lui promets enfin de ne jamais rien faire d'inavouable aux vieux dragons.

De manière générale, Merci à toute l'équipe physique pour nos discussions philosophico-politico-scientifiques au café de 10H. Le café du commerce n'est rien devant nous!

Merci à Jacques Tardy pour m'avoir fourni en couche d' Alq_3 , mais surtout pour m'avoir laissé squatter l'expérience de photoluminescence.

Merci à Christian Seassal ainsi qu'à Xavier Letartre pour leur éclaircissement sur les cristaux photoniques.

Je tiens également à remercier R. Rigneault, R. Rizk, N. Magnea, P. Melinon et J. Mugnier de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Enfin, mais surtout, merci à Emilie, mon amour. Merci pour m'avoir supporté et soutenu durant cette trop longue période de rédaction. Merci pour avoir subi l'épreuve de la relecture de mon manuscrit (pour une littéraire). Après, elle ne pourra plus regarder dans les yeux un élève en lui disant qu'il n'arrivera à rien si il fait trop de fautes d'orthographe.

ECOLE CENTRALE DE LYON
Liste des personnes habilitées à diriger des recherches

AIT-EL-HADJ Smaïl	professeur	GRETI	ECL
ARQUES Philippe	professeur		ECL
AURIOL Philippe	professeur	CEGELY	ECL
BAILLY Christophe	maître de conférence	LMFA	ECL
BATAILLE Jean	professeur	LMFA	UCBL
BEN HADID Hamda	professeur	LMFA	UCBL
BERGHEAU Jean-Michel	professeur	LTDS	ENISE
BEROUAL Abderhamane	professeur	CEGELY	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	directeur de recherche	LMFA	CNRS
BLAIZE Alain	maître de conférence	LTDS	UCBL
BLANC-BENON Philippe	directeur de recherche	LMFA	CNRS
BLANCHET Robert	professeur	LEOM	ECL
BRUN Maurice	professeur	LMFA	ECL
BUFFAT Marc	professeur	LMFA	UCBL
CAMBON Claude	directeur de recherche	LMFA	CNRS
CAMBOU Bernard	professeur	LTDS	ECL
CARRIERE Philippe	chargé de recherche	LMFA	CNRS
CHAMPOUSSIN J-Claude	professeur	LMFA	ECL
CHAUVET Jean-Paul	professeur	IFOS	ECL
CHEN Liming	professeur	ICTT	ECL
CLERC Guy	professeur	CEGELY	UCBL
COMTE-BELLOT Geneviève	professeur émérite	LMFA	ECL
COQUILLET Bernard	maître de conférence	IFOS	ECL
DAVID Bertrand	professeur	ICTT	ECL
DONNET Christophe	maître de conférence	LTDS	ECL
DUBUJET Philippe	maître de conférence	LTDS	ECL
ESCODIE Dany	chargé de recherche	LMFA	CNRS
FERRAND Pascal	directeur de recherche	LMFA	CNRS
GAFFIOT Frédéric	maître de conférence	LEOM	ECL
GAGNAIRE Alain	maître de conférence	LEOM	ECL
GALLAND Marie-Annick	maître de conférence	LMFA	ECL
GARRIGUES Michel	directeur de recherche	LEOM	CNRS
GAY Bernard	professeur	LMFA	UCBL
GENCE Jean-Noël	professeur	LMFA	UCBL
GENDRY Michel	chargé de recherche	LEOM	CNRS
GEORGES Jean-Marie	professeur émérite	LTDS	ECL
GRENET Geneviève	chargé de recherche	LEOM	CNRS
GUIRALDENQ Pierre	professeur émérite	IFOS	ECL

ECOLE CENTRALE DE LYON
Liste des personnes habilitées à diriger des recherches

<i>HAMADICHE Mahmoud</i>	<i>maître de conférence</i>	LMFA	UCBL
<i>HELLOUIN Yves</i>	<i>maître de conférence</i>		ECL
<i>HENRY Daniel</i>	<i>chargé de recherche</i>	LMFA	CNRS
<i>HERRMANN Jean-Marie</i>	<i>directeur de recherche</i>	IFOS	CNRS
<i>HOLLINGER Guy</i>	<i>directeur de recherche</i>	LEOM	CNRS
<i>JAFFREZIC-RENAULT Nicole</i>	<i>directeur de recherche</i>	IFOS	CNRS
<i>JEANDEL Denis</i>	<i>professeur</i>	LMFA	ECL
<i>JEZEQUEL Louis</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
<i>JOSEPH Jacques</i>	<i>professeur</i>	LEOM	ECL
<i>JUVE Daniel</i>	<i>professeur</i>	LMFA	ECL
<i>JUVE Denyse</i>	<i>ingénieur de recherche</i>	IFOS	ECL
<i>KAPSA Philippe</i>	<i>directeur de recherche</i>	LTDS	CNRS
<i>KRÄHENBÜHL Laurent</i>	<i>directeur de recherche</i>	CEGELY	CNRS
<i>KRAWCZYK Stanislas</i>	<i>directeur de recherche</i>	LEOM	CNRS
<i>LANCE Michel</i>	<i>professeur</i>	LMFA	UCBL
<i>LANGLADE-BOMBA Cécile</i>	<i>maître de conférence</i>	IFOS	ECL
<i>LE HELLEY Michel</i>	<i>professeur</i>		ECL
<i>LEBOEUF Francis</i>	<i>professeur</i>	LMFA	ECL
<i>LOPEZ Jacques</i>	<i>maître de conférence</i>	LTDS	UCBL
<i>LOUBET Jean-Luc</i>	<i>directeur de recherche</i>	LTDS	CNRS
<i>LYONNET Patrick</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ENISE
<i>MAITRE Jean-François</i>	<i>professeur</i>	MAPLY	ECL
<i>MARION Martine</i>	<i>professeur</i>	MAPLY	ECL
<i>MARTELET Claude</i>	<i>professeur</i>	IFOS	ECL
<i>MARTIN Jean-Michel</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
<i>MARTIN Jean-René</i>	<i>professeur</i>	IFOS	ECL
<i>MATHIA Thomas</i>	<i>directeur de recherche</i>	LTDS	CNRS
<i>MATHIEU Jean</i>	<i>professeur émérite</i>	LMFA	ECL
<i>MAZUYER Denis</i>	<i>professeur</i>		ECL
<i>MIDOL Alain</i>	<i>maître de conférence</i>	LTDS	UCBL
<i>MOREL Robert</i>	<i>professeur</i>	LMFA	INSA
<i>MOUSSAOUI Mohand</i>	<i>professeur</i>	MAPLY	ECL
<i>MUSY François</i>	<i>maître de conférence</i>	MAPLY	ECL
<i>NGUYEN Du</i>	<i>maître de conférence</i>	IFOS	ECL
<i>NICOLAS Alain</i>	<i>professeur</i>	CEGELY	ECL
<i>NICOLAS Laurent</i>	<i>directeur de recherche</i>	CEGELY	CNRS

ECOLE CENTRALE DE LYON
Liste des personnes habilitées à diriger des recherches

<i>PERKINS Richard</i>	<i>professeur</i>	LMFA	ECL
<i>PERRET-LIAUDET Joël</i>	<i>maître de conférence</i>	LTDS	ECL
<i>PERRIN Jacques</i>	<i>professeur</i>		INSA
<i>PICHAT Pierre</i>	<i>directeur de recherche</i>	IFOS	CNRS
<i>PONSONNET Laurence</i>	<i>maître de conférence</i>	LTDS	ECL
<i>PREVOT Patrick</i>	<i>professeur</i>	ICTT	INSA
<i>REBOUX Jean-Luc</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ENISE
<i>ROBACH Yves</i>	<i>maître de conférence</i>	LEOM	ECL
<i>ROGER Michel</i>	<i>professeur</i>	LMFA	ECL
<i>ROJAT Gérard</i>	<i>professeur</i>	CEGELY	UCBL
<i>ROUSSEAU Jacques</i>	<i>professeur émérite</i>	LTDS	ENISE
<i>SALVIA Michelle</i>	<i>maître de conférence</i>	IFOS	ECL
<i>SCOTT Julian</i>	<i>professeur</i>	LMFA	ECL
<i>SELLIER Antoine</i>	<i>professeur</i>	LMFA	UCBL
<i>SIDOROFF François</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
<i>SOUTEYRAND Eliane</i>	<i>directeur de recherche</i>	IFOS	CNRS
<i>STREMSDOERFER Guy</i>	<i>professeur</i>	IFOS	ECL
<i>SUNYACH Michel</i>	<i>professeur</i>	LMFA	UCBL
<i>TARDY Jacques</i>	<i>directeur de recherche</i>	LEOM	CNRS
<i>THOMAS Gérard</i>	<i>professeur</i>	CEGELY	ECL
<i>TREHEUX Daniel</i>	<i>professeur</i>	IFOS	ECL
<i>VANNES André-Bernard</i>	<i>professeur</i>	IFOS	ECL
<i>VIKTOROVITCH Pierre</i>	<i>directeur de recherche</i>	LEOM	CNRS
<i>VINCENT Léo</i>	<i>professeur</i>	IFOS	ECL
<i>ZAHOUANI Hassan</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ENISE

Résumé

L'étude intitulée "microsources photoniques à base de nanocristaux de silicium" porte sur l'utilisation du silicium comme matériau actif dans une source de lumière. On cherche donc à déterminer si le silicium, omniprésent dans l'industrie de l'électronique, peut également être utilisé dans l'optoélectronique. Notre but est alors de réaliser une source utilisant comme matériau émetteur des nanocristaux de silicium. Ce sont des grains de silicium monocristallins, sphériques et d'un diamètre compris entre 3 nm et 7.5 nm. Leur émission dans le visible est interprétée dans le cadre du confinement quantique. Les nanocristaux sont placés dans une cavité résonnante formée par deux miroirs de Bragg. Les miroirs de Bragg sont composés de matériaux diélectriques : SiO₂ et TiO₂. La cavité plane ainsi constituée est le dispositif le plus couramment utilisé pour la réalisation de laser. Ce travail comporte quatre parties distinctes. La première partie concerne l'étude des propriétés intrinsèques des nanocristaux de silicium en couche mince : indices optiques et propriétés de photoluminescence. Dans une seconde partie, nous avons étudié les miroirs de Bragg et les cavités planes afin d'optimiser nos sources pour l'émission verticale. La troisième partie décrit la réalisation et la caractérisation en photoluminescence des sources. On a notamment observé la modification de l'émission spontanée induite par la cavité, à partir de mesures de temps de vie de photoluminescence. La réalisation et la caractérisation des cavités planes présentant une direction de confinement étant concluante, nous avons étudié les structures autorisant le confinement de la lumière selon 2 directions puis 3 directions. Dans la quatrième partie, nous exposons donc l'étude préliminaire traitant du confinement de la lumière au sein d'un dépôt de nanocristaux arrangés en cristal photonique 2D. Nous avons réalisé des dépôts structurés et nous avons calculé la structure de bande photonique correspondant à la morphologie idéal du cristal photonique 2D.

Abstract

The doctoral thesis entitled "silicon nanocrystals based photonic microsources" deals with the use of silicon as emitter material in light sources. We want to know if silicon, omnipresent in the electronic industry, may offer new opportunity in the field of optoelectronic. The main aim consists in making silicon nanocrystals based cavities. The silicon monocrystalline grains, named silicon nanocrystals, have spherical shapes with diameters between 3 nm and 7.5 nm. The nanocrystals strong photoluminescence in the visible range is ascribed to the effect of quantum confinement. The active layer composed of silicon nanocrystals is placed in a Fabry-Pérot resonator. It is a plane cavity surrounded by two dielectric mirrors composed of silicon oxide and

titanium oxide. This device correspond to laser device. Our work can be divided into four part. The first part is dedicated to the silicon nanocrystals thin film properties : optical index and photoluminescence properties. The second part is dedicated to the cavities properties and to the Bragg mirrors properties. This theoretical part allows to improve sources properties by well fitting cavities design. In the third part, we describe the production and the photoluminescence characterisation of half cavities and full cavities. Especially, we have deduced from the life time measurements, the spontaneous emission rate evolution induced by the cavity. Since the production and the characterisation of plane cavities were successful, we investigated 2D and 3D light confinement devices. In the fourth part, we report the preliminary study about light confinement in silicon nanocrystals based 2D photonic crystals. We have produced nanostructured films composed of silicon nanocrystals. We have theoretically investigated the photonic band structure of 2D structured films.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 30 Mars 1992,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur J. JOSEPH

et les rapports de

Monsieur Hervé RIGNEAULT
Chargé de Recherche CNRS - ENSPM Marseille - Domaine Universitaire Saint-Jérôme - 13397
MARSEILLE Cedex 20

et de

Monsieur Richard RIZK
Directeur de recherche CNRS - ISMRA - Laboratoire d'études et de recherches sur les matériaux - 6, bd
Maréchal Juin - 14050 CAEN Cedex

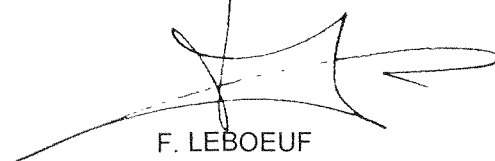
Monsieur AMANS David

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 10 juillet 2002

P/Le Directeur de l'E.C.L.
Le Directeur des Etudes



F. LEBOEUF

Table des matières

1	introduction	11
2	Techniques d'élaboration	15
2.1	Les nanocristaux de silicium	17
2.1.1	Généralités	18
2.1.2	La sélection en taille	22
2.1.3	Dépôt avec masque	28
2.1.4	Cinétique de dépôt	31
2.1.5	Porosité et rugosité	34
2.1.6	Liste des échantillons	39
2.1.7	Conclusion	42
2.2	Dépôt de couches diélectriques	43
2.2.1	Principe du dépôt chimique assisté par plasma ECR . .	43
2.2.2	Conditions de dépôts	44
2.2.3	Suivi <i>in-situ</i>	46
2.2.4	Concentration de contraintes	47
3	Formalismes et outils numériques	49
3.1	Structure 1D : milieu stratifié	50
3.1.1	Continuité du champ et coefficients de Fresnel	50
3.1.2	Approche matricielle	51
3.1.3	Intensité et Énergie	54
3.1.4	Programmation	55
3.2	Structure 2D-3D : les cristaux photoniques	56
3.2.1	Principe de calcul : <i>ab-initio</i>	57
3.2.2	Présentation des résultats pour une structure 2D . . .	58
4	Techniques de caractérisations	61
4.1	Photoluminescence	62
4.1.1	Définition	62
4.1.2	Montage	64

4.1.3	Mesure	67
4.1.4	Mesure de temps de vie de photoluminescence	71
4.2	Ellipsométrie	74
4.2.1	Principes	74
4.2.2	Modélisation des paramètres ellipsométrique	74
4.2.3	Montage	80
4.3	Spectroscopie de réflexion et de transmission	82
4.4	Microscopie à force atomique	83
4.4.1	principe	83
4.4.2	Le microscope	84
4.4.3	utilisations	84
5	Les nanocristaux de silicium	87
5.1	Physique des nanocristaux	88
5.1.1	Notations	88
5.1.2	Le confinement quantique	88
5.1.3	L'oxyde natif	90
5.1.4	Processus de recombinaison des excitons : Le confine- ment quantique.	94
5.1.5	Modélisation d'un spectre de PL	98
5.1.6	Temps de vie	99
5.1.7	Phénomènes à plusieurs excitons	101
5.1.8	conclusion	102
5.2	Les indices des nanocristaux	103
5.2.1	Les échantillons	104
5.2.2	Résultats expérimentaux	105
5.2.3	Détermination de la porosité	111
5.2.4	Discussion	111
5.3	La photoluminescence	118
5.3.1	Emetteur non Lambertien	118
5.3.2	Temps de vie de photoluminescence	130
5.4	conclusion	134
6	Cavité plane Fabry-Perrot	135
6.1	Emission spontanée.	137
6.1.1	Règle d'or de Fermi	137
6.1.2	L'hamiltonien du champ	139
6.1.3	Hamiltoniens H_I et H_d	142
6.1.4	Retour à l'approche classique	143
6.2	Modes d'une cavité	145
6.2.1	Définition	145

6.2.2	Cavité idéale	149
6.2.3	Cavité réelle	152
6.2.4	Les miroirs	153
6.3	Les miroirs de Bragg	155
6.3.1	<i>Stop band</i> et réflectivité	156
6.3.2	Résultats de calculs : La réflectivité en norme	157
6.3.3	Angles critiques et ordre des couches	160
6.3.4	Profondeur équivalente : étude de la phase dans le <i>stop band</i>	163
6.3.5	Système mixte : miroir de Bragg sur miroir métallique	168
6.4	conclusion	170
7	Elaboration et caractérisation de structure 1D	171
7.1	Elaboration	173
7.1.1	Caractérisation des demi-cavités	175
7.1.2	Caractérisation du <i>miroir supérieur</i>	175
7.2	Modification de l'émission spontanée	182
7.2.1	Spectroscopie de photoluminescence	182
7.2.2	Temps de vie de la PL	196
7.3	conclusion	200
8	Confinement 2D-3D	201
8.1	Résultat expérimentaux	203
8.1.1	Échelle : 10-100 μm	203
8.1.2	Échelle : 1 μm	203
8.1.3	Échelle : 10 nm	204
8.1.4	Conclusion	204
8.2	Cristaux photoniques 2D	209
8.2.1	introduction	209
8.2.2	Simulation numérique	210
8.3	Conclusion	213
8.3.1	Utilisation de la bande interdite	213
8.3.2	Utilisation de la structure de bande	213
9	Conclusion générale	215
9.1	Conclusions	215
9.2	Perspectives	216
A	Spectroscopie : polarisation des sources.	231

B	Modèle de Tauc-Lorentz	234
B.1	Un oscillateur	234
B.2	Plusieurs oscillateurs	235
C	Mesure	236
C.1	Intensité mesurée et distribution angulaire	236
C.2	Capteur de surface infinie	238
C.3	Montage Fibre optique+collimateur	239

Chapitre 1

introduction

Le silicium domine l'industrie de l'électronique. Ses propriétés intrinsèques de semi-conducteur, ainsi que la maîtrise de sa mise en œuvre, en fait le matériau de base des composants électroniques. Mais le silicium n'est actuellement pas utilisé pour des applications en optoélectronique. En effet, sa bande interdite indirecte en fait un très mauvais émetteur de lumière. Pour le remplacer dans cette fonction, on utilise des semi-conducteurs III/V ainsi que des matériaux organiques. Toutefois, les premiers demandent une mise en œuvre compliquée donc coûteuse, quand aux propriétés optiques des seconds, elles ont tendance à se dégrader rapidement dans le temps.

Mais en 1990, Canham *et al.* [1] et Lehmann *et al.* [2] observent la photoluminescence de silicium poreux. On constate alors que les phases cristallines de silicium de dimensions nanométriques émettent de la lumière dans le visible et le proche infrarouge. De plus, Ledoux *et al.* [3] montrent qu'un nanocristal de silicium convenablement passivé peut avoir un rendement quantique élevé, ils publient même des valeurs proches de 1. Motivé par les applications potentielles en optoélectronique, tel que les télécommunications ou un remplacement progressif de l'électron par le photon, les études traitant du silicium poreux et des nanocristaux de silicium se sont donc multipliées. Cet intérêt est d'autant plus justifié que les résultats de deux expériences récentes montrent la viabilité des nanocristaux de silicium(nc-Si) en tant que matériau émetteur : Photopoulos *et al.* [4] ont réalisé de l'électroluminescence de couche de nc-Si et Pavesi *et al.* [5, 6] ont observé de l'émission stimulée. Ce dernier point ouvre la voie menant à l'élaboration d'un laser à base de silicium.

Notre objectif est de réaliser une source émettant dans le visible et utilisant le dispositif de base des lasers, *c.a.d.* une cavité plane, ainsi que les nanocristaux de silicium comme matériau émetteur. Tout d'abord, la cavité permet d'obtenir un renforcement de l'émission spontanée avec une émission

directive et un spectre fin. Si cette première étape se montrait concluante, il devrait être possible d'observer de l'émission stimulée avec le même dispositif.

Les cavités sont composées de deux miroirs entourant une couche d'émetteur. La couche d'émetteur est un empilement de nanocristaux de silicium. Ils consistent en des billes de phase cristalline de silicium de diamètre de l'ordre de 3.5 nm. Les miroirs sont des miroirs de Bragg, constitués d'un empilement périodique de couches diélectriques. Dans le cadre de notre travail, nous avons abordé toutes les étapes de conception, élaboration et caractérisation des microsources. Ce travail comporte 8 chapitres (hors introduction et conclusion) que l'on peut regrouper en 5 thèmes.

Les chapitres 2 à 4 traitent des techniques d'élaboration, des outils numériques et des techniques de caractérisation :

1. **Elaboration** : Nous présentons l'expérience de dépôt de couches diélectriques ainsi que l'expérience d'élaboration des nanocristaux.
2. **Outils numériques** : Nous avons écrit un ensemble de programmes permettant de calculer le champ dans un milieu stratifié. Nous avons également utilisé un logiciel libre pour calculer le champ dans une structure périodique selon 2 ou 3 directions, *c.a.d.* un cristal photonique 2D ou 3D.
3. **Caractérisation** : Nous avons utilisé des méthodes de caractérisation optique : photoluminescence, ellipsométrie et spectroscopie de transmission et de réflexion. Nous avons également utilisé l'imagerie AFM.

Le chapitre 5 traite des propriétés des nanocristaux de silicium (nc-Si). La photoluminescence est interprétée dans le cadre du confinement quantique. Après un rappel des propriétés connues des nc-Si, nous présentons les résultats de trois travaux que nous avons réalisé :

1. L'étude de l'indice optique d'une couche de nc-Si par spectroscopie d'ellipsométrie.
2. L'étude de la distribution angulaire de photoluminescence de couches de nc-Si. Nous proposons un modèle approchant la loi empirique de Lambert.
3. La mesure de temps de vie de photoluminescence d'une couche libre de nc-Si.

Les chapitres 6 et 7 traitent des cavités planes. On présente d'abord la physique des cavités, *c.a.d.* la modification de l'émission spontanée ainsi que

le calcul des modes. On présente ensuite nos travaux sur les propriétés des miroirs de Bragg. Les résultats de ces travaux nous ont permis de définir la cavité optimale réalisable à partir des différentes technologies à notre disposition. Enfin, on compare les propriétés de photoluminescence de couches de nc-Si déposées sur les différentes structures que nous avons élaborées :

1. Dépôt Hors-cavité, sur un substrat de SiO_2 .
2. Dépôt sur une demi-cavité (un miroir).
3. Dépôt dans une cavité.

Enfin, le chapitre 8 traite des cristaux photoniques. Un cristal photonique consiste en un milieu dont la constante diélectrique est périodique selon 1, 2 ou 3 directions de l'espace. Ce chapitre comporte deux parties : Une approche expérimentale et une approche théorique.

Chapitre 2

Techniques d'élaboration

Notre but est d'élaborer une source de lumière directionnelle et quasi-monochromatique utilisant le silicium comme matériau émetteur. Nous avons donc élaboré des cavités planes constituées d'un matériau émetteur, les nanocristaux de silicium, entouré de deux miroirs diélectriques. Leur élaboration nécessite la maîtrise de deux méthodes de dépôt :

1. L'expérience de dépôt de nanocristaux de silicium (nc-Si). Les dépôts sont réalisés au Max-Planck-Institut für Strömungsforschung de Göttingen(MPI-S). La prise en main de cette expérience ainsi que les études préliminaires à l'élaboration des cavités ont nécessité deux séjours de 3 mois au MPI-S.
2. L'expérience de dépôt de couches d'oxyde de titane et d'oxyde de silicium. Ces couches servent à l'élaboration de miroirs de Bragg. Un miroir de Bragg est un milieu stratifié, obtenu par empilement de couches diélectriques. Ces dépôts sont réalisés au LEOM.

Nous présentons d'abord l'expérience de pyrolyse laser du MPI-S. Afin d'intégrer les nanocristaux de silicium à la procédure d'élaboration des microsources, il nous faut :

1. Déterminer la cinétique de dépôt afin de calculer le temps de dépôt pour l'élaboration d'une couche pour une microsource. Le contrôle *in-situ* de l'épaisseur n'est pas possible.
2. Déterminer la topologie des couches.
3. Vérifier que la technique de dépôt des couches diélectriques n'altère pas les propriétés de luminescence des nc-Si.

Une cavité plane est un milieu stratifié. Son élaboration nécessite le contrôle des épaisseurs optiques de toutes les couches la composant. Pour la couche de nanocristaux, l'étude de la cinétique de dépôt n'est donc pas

suffisante, il faut également déterminer ses indices optiques. L'étude des indices optiques d'une couche de nc-Si fait l'objet d'une partie distincte dans le chapitre dédié aux propriétés des nc-Si (§ 5.2).

Une liste des échantillons (Ech. #) de nanocristaux de Silicium utilisés dans toutes nos expériences est présentée au paragraphe § 2.1.6.

On conclue ce chapitre par une description du dépôt des couches diélectriques.

2.1 Les nanocristaux de silicium

Nous allons présenter l'expérience d'élaboration de nanocristaux de silicium du Max-Planck-Institut für Strömungsforschung de Göttingen (Allemagne, MPI-S). Mais auparavant, nous présentons un bref panorama des différentes méthodes d'élaboration existantes.

Depuis la mise en évidence en 1990 de la photoluminescence du silicium poreux(p-Si) par Canham *et al.* [1] et Lehmann *et al.* [2], les phases cristallines de silicium de dimensions nanométriques présentent un grand intérêt. On peut classer les méthodes d'élaboration en trois grandes familles :

1. L'attaque chimique de substrats de silicium permettant de produire du silicium poreux.
2. Le recuit de matrice de silice riche en Si.
3. La pyrolyse laser et l'ablation laser.

- Le p-Si est le matériau sur lequel les premières études furent réalisées. Il est obtenu par attaques chimiques de substrats de silicium. Il est le sujet de nombreuses études et articles parmi lesquels on peut citer deux articles de revues :

1. Cullis *et al.* [7] qui traite principalement de l'élaboration du p-Si, de sa morphologie et de sa luminescence.
2. Theiβ [8] qui traite des propriétés optiques telles que la spectroscopie infrarouge ou des indices optiques.

- La deuxième famille de méthodes permet d'obtenir des agrégats de silicium cristallin au sein d'une matrice de silice (SiO_2). La première étape consiste à élaborer une couche de SiO_2 riche en Si (SiO_x , $x < 2$). La seconde étape consiste à recuire la couche. Un recuit d'une couche de SiO_x entraîne une formation de phase de Si de taille nanométrique par séparation de phase entre le SiO_2 stoechiométrique et le Si en surabondance. Différentes techniques sont utilisées pour obtenir les couches de silice riches en silicium :

1. Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma [9, 10, 11, 4].
2. Implantation d'ion Si^+ dans une matrice de SiO_2 [12, 13, 14, 15, 16, 17, 5, 18].
3. Pulvérisation cathodique à partir de plaques de SiO_2 et de Si [19].

- Enfin, la dernière famille permet d'obtenir des jets moléculaires de nc-Si à partir desquels il est possible d'effectuer un tri en taille. On citera deux méthodes d'élaborations :

1. La pyrolyse laser (l'expérience de Göttingen par exemple).
2. L'ablation laser [20] utilisée par Wu *et al.* [21, 22]. De manière similaire à l'expérience de Göttingen, un jet moléculaire de nc-Si est formé en utilisant la dépression entre la chambre d'élaboration et une chambre de détente. La dispersion en taille selon un axe du substrat s'obtient grâce à un flux de gaz d'argon qui croise perpendiculairement le jet moléculaire de nc-Si. Les directions de déplacement des nc-Si, à l'origine équivalentes pour toutes les tailles dans le jet, sont modifiées par le flux d'Ar. Le gaz d'Ar modifie d'autant plus la direction de déplacement des nc-Si que leur diamètre est petit.

Ces différentes familles de méthodes d'élaboration donnent des échantillons dont les grandes différences sont :

1. L'enrobage des phases nano-cristallines de silicium. La pyrolyse laser et l'ablation laser sont les seules méthodes permettant d'obtenir des poudres de nanocristaux sans matrice.
2. Le contrôle de la distribution de taille. L'ablation laser et la pyrolyse laser, couplées à un système de tri en taille, permettent un contrôle précis de la distribution de tailles de la phase cristalline.

Pour conclure cette présentation générale, précisons que la particularité de l'expérience de pyrolyse laser de Göttingen se situe dans le couplage synchronisé entre :

1. un laser de pyrolyse pulsé
2. un système de tri en taille
3. une chambre de temps de vol

D'autres laboratoires [23, 24, 25, 26, 27] réalisent des expériences de pyrolyse laser CO_2 sur des précurseurs tel que le SiH_4 ou le C_2H_2 . Mais la plupart utilisent des lasers continus et collectent les poudres produites par la pyrolyse. Il est alors nécessaire de recourir à des procédures de chimie compliquées pour tirer des poudres la fraction de matériaux recherchée. Dans le cas de Göttingen, les nanocristaux de silicium sont directement déposés sur un substrat, triés en taille avec une bonne connaissance de la distribution de taille. Il est également possible de collecter la fraction de poudre non déposée.

2.1.1 Généralités

La figure 2.1 représente schématiquement le dispositif expérimental de dépôt. L'expérience est séparée en trois parties distinctes. Un réacteur de

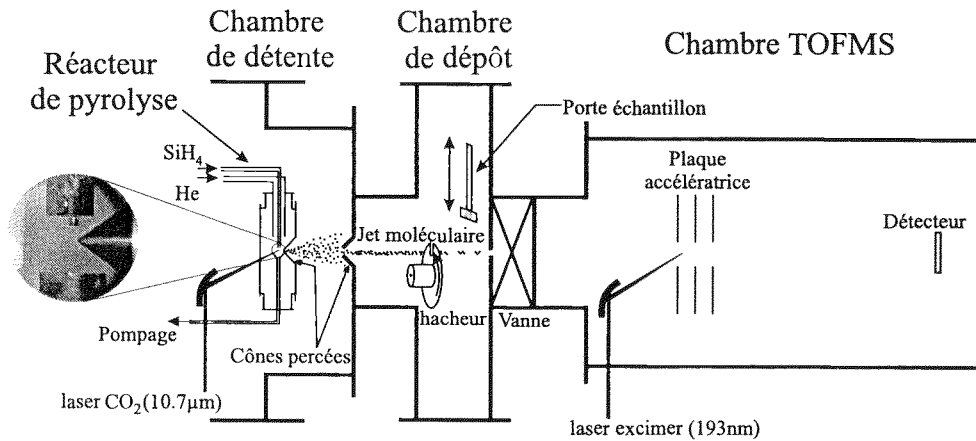


FIG. 2.1 – Schéma du dispositif expérimental de dépôt de nanocristaux de silicium. Les particules sont formées par pyrolyse laser d'un flux laminaire de silane confiné dans un flux d'Hélium. Deux cônes percés permettent d'obtenir un flux de particules très directif dans la chambre de dépôt. Seules les particules se déplaçant selon l'axe défini par les deux cônes percés passent dans la chambre de dépôt. Un hacheur synchronisé avec le laser pulsé CO_2 permet une sélection en taille des nanocristaux. Il peut ne pas être utilisé. L'échantillon est amovible. La dernière chambre de spectroscopie de masse par temps de vol est coupée du reste de l'expérience lorsqu'elle n'est pas utilisée. La photo montre le premier cône percé ainsi que l'arrivée des Gaz.

pyrolyse, où sont synthétisés les nanocristaux, est placé dans une chambre de détente suivie par la chambre de dépôt où une sélection en taille des nanocristaux peut être réalisée. Enfin, la chambre de spectroscopie de masse par temps de vol (TOFMS) permet de contrôler la distribution de taille des nanocristaux formés [28]. L'expérience est décrite dans sa globalité dans l'article de Ehbrecht *et al* [29]. Ce bâti permet de synthétiser des nanocristaux de silicium (nc-Si), mais a également été utilisé pour produire des agrégats de fer, de carbone, de SiC et de FeC avant de se spécialiser dans les nc-Si.

Le précurseur utilisé pour la pyrolyse laser est le silane (SiH_4) [30, 31, 32]. Le flux de silane varie entre 25 sccm et 30 sccm (Centimètres cubes par minutes ou *Standard Cubic Centimeters per Minute*). Le flux de silane est confiné dans un flux d'Hélium à 1100 sccm. La pression dans la chambre est maintenue constante à 300 mbar. Le laser CO_2 est pulsé. Les fréquences de tirs utilisées sont de 20 Hz et de 33 Hz. La durée de l'impulsion est de 100 ns. Cette durée correspond à la largeur à mi-hauteur de l'intensité en fonction du temps pour une l'impulsion. L'énergie contenue dans chaque impulsion du laser est typiquement de 35 mJ. La valeur optimale pour cette énergie

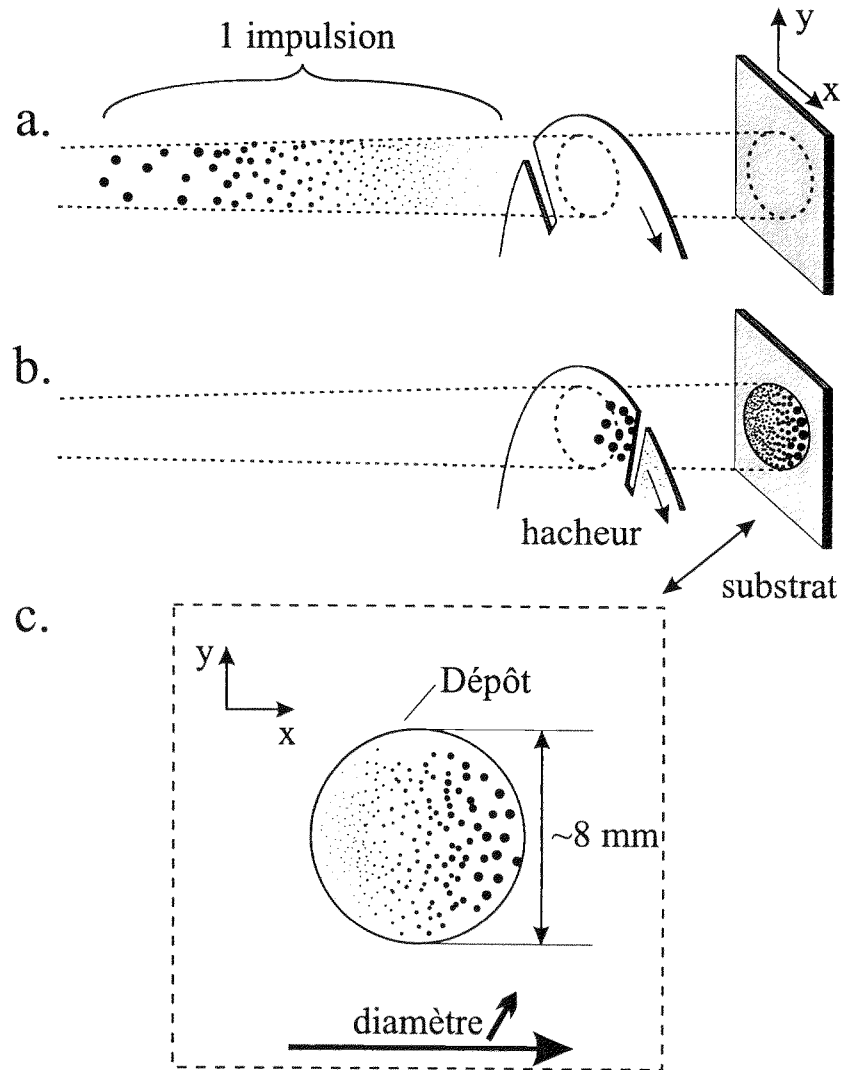


FIG. 2.2 – Dispersion des tailles des nanocristaux selon l'axe x du dépôt.

de fonctionnement est corrélée à la qualité de la focalisation du faisceau, la grandeur significative étant la fluence. La longueur d'onde du laser est de $10.6\mu\text{m}$. Cette longueur d'onde est absorbée par le précurseur SiH_4 qui est alors décomposé. L'absorption est résonnante car la longueur d'onde correspond à une énergie de vibration de la molécule SiH_4 . L'agglomération des atomes de silicium se fait sous la forme de sphère de silicium cristallin. La taille des nanocristaux produits est corrélée au temps de parcours d'un agglomérat en formation dans la flamme. Le temps de parcours est défini par la durée de l'impulsion laser, le débit du silane, la pression dans le réacteur

et l'extension de la tache de focalisation du laser. Un cône percé avec un diamètre de $300\ \mu\text{m}$ permet d'extraire les nanocristaux dans une première chambre de détente. La pression dans la chambre de détente est de l'ordre de 10^{-3} mbars. L'extraction se fait perpendiculairement à la direction du flux de gaz dans le réacteur. Un deuxième cône percé avec un diamètre de 1 mm sépare la chambre de détente de la chambre de dépôt. La pression dans la chambre de dépôt est d'environ 10^{-5} mbars. Dans la chambre de dépôt, on obtient un jet de nanocristaux composé des nanocristaux dont la direction de déplacement est alignée avec les ouvertures des deux cônes. le jet est très directif :

1. Il forme un cône de 0.9 degré de demi-angle au sommet.
2. Les particules sont en vol libre dans la chambre de dépôt : La dispersion dans le jet est donc très faible

Le jet de nc-Si est un jet moléculaire.

Les substrats sont placés sur la trajectoire du jet dans la chambre de dépôt. Les dépôts sont de forme circulaire avec un diamètre de 8 mm. Le porte-échantillon peut recevoir jusqu'à une dizaine de substrats d'une dizaine de millimètres de diamètre. Les dépôts sont toutefois réalisés les uns après les autres et non simultanément.

2.1.2 La sélection en taille

Étalement spatial du jet

Lors de la formation du jet moléculaire, les nanocristaux sont entraînés par le gaz porteur, l'hélium. L'accélération des particules est induite par les collisions avec les atomes d'hélium dans la chambre de détente (et uniquement dans cette chambre). Dans l'enceinte de dépôt, les particules sont en vol libre. Les petites particules sont initialement accélérées plus efficacement que les grosses puisque le rapport surface sur masse diminue avec la taille. Si l'on considère que l'impulsion laser est instantanée (100 ns) et donc, que toutes les particules sont créées au même instant, le jet de particules va être spatialement étalé comme représenté dans la Fig.2.2.a . A titre d'exemple, la vitesse d'une particule de 7.5 nm de diamètre est de 1370 m.s^{-1} contre 1750 m.s^{-1} pour une particule de 3 nm de diamètre.

La dispersion en taille

Ce que nous appelons *sélection en taille* correspond à une *dispersion des diamètres des nc-Si* le long d'un axe du substrat, comme représenté dans les Fig.2.2.b et Fig.2.2.c . On dira que le dépôt est *trié en taille*. La *taille* correspond au diamètre des nc-Si. Cette opération est effectuée par un hacheur, c'est à dire un disque tournant muni de deux fentes diamétralement opposées. En interceptant le faisceau de particules, le hacheur ne laisse passer qu'une partie du jet de particules par impulsion du laser CO_2 . En réglant le décalage entre l'impulsion laser et le hacheur, on va sélectionner la portion du jet de particules que l'on souhaite conserver. Le reste du jet se dépose sur le hacheur (Fig.2.2.b). A chaque position (x,y) sur le substrat correspond une distribution de taille qui dépend de la partie du jet de particule conservé. La Fig.2.2.c montre que l'on obtient un gradient de distribution de taille selon l'axe x (direction de déplacement de la fente). Les particules les plus rapides se déposent en premier, donc à gauche (petits x) tandis que les particules les plus lentes se déposent à droite (grands x).

Temps caractéristiques

Nous allons discuter de la réduction de la largeur à mi-hauteur de la distribution de taille induite par l'utilisation du hacheur. Pour cela, nous calculons les temps caractéristiques liés à la vitesse des nc-Si et à la fréquence de rotation du hacheur. La fréquence ν de rotation du hacheur est de 400 Hz. Le centre de rotation du hacheur se trouve à 57 mm (R_h) de l'axe de propagation du jet. La largeur l_f des deux fentes du hacheur est de 1 mm. Le diamètre

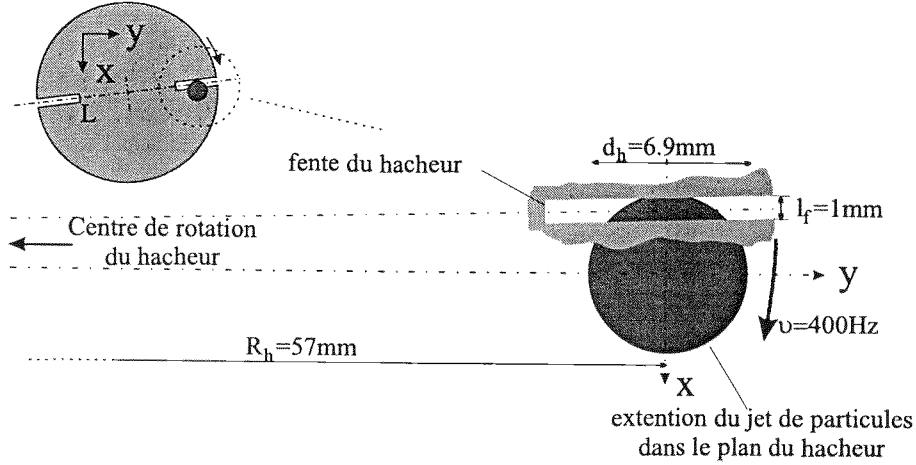


FIG. 2.3 – Interception du jet de nanocristaux par le hacheur projeté dans le plan du hacheur. Le schéma est à l'échelle, à l'exception de la vue globale du hacheur en insertion.

d_h du jet à la position du hacheur vaut 6.9 mm. Le temps τ_T de parcours de la fente dans le jet de particules est donc de :

$$\tau_T = \frac{d_h + l_f}{2\pi\nu R_h} = 55 \mu s \quad (2.1)$$

Comme $R_h \gg d_h$, on ne considère plus un mouvement circulaire de la fente mais un mouvement rectiligne selon l'axe x . Cette supposition revient à négliger le gradient de distribution de taille selon l'axe y par rapport au gradient selon x . Pour une position x , le temps d'ouverture τ du hacheur vaut :

$$\tau = \frac{l_f}{2\pi\nu R_h} = 7 \mu s \quad (2.2)$$

L'écart de temps de passage à la position du hacheur entre les particules les plus véloces et les moins véloces est de :

$$\tau(d_1, d_2) = L * \left(\frac{1}{v(d_1)} - \frac{1}{v(d_2)} \right) = 35 \mu s \quad (2.3)$$

v correspond aux vitesses des particules. d_1 et d_2 correspondent aux diamètres limites des particules que l'on considère. On a utilisé $d_1 = 3 \text{ nm}$ et $d_2 = 7.5 \text{ nm}$ pour ce calcul. On montrera dans la partie § 5 que cette gamme de taille correspond approximativement aux nc-Si dont l'énergie de PL est régie par le confinement quantique.

La comparaison entre τ et $\tau(d_1, d_2)$ montre que l'utilisation du hacheur permet bien une réduction de la largeur à mi-hauteur de la distribution de taille présente dans le jet. Pour une abscisse x sur l'échantillon, la distribution de taille est définie par τ et le décalage dans la synchronisation entre le laser CO_2 et le hacheur. $\tau(d_1, d_2)$ étant plus petit que τ_T , les particules déposées sur les bords des échantillons peuvent être dans une gamme de taille en dehors de $[3, 7.5]$ nanomètres.

Calcul de la dispersion de taille selon l'axe x de l'échantillon

Si l'on connaît les distributions de taille au milieu de l'échantillon avec et sans le hacheur, respectivement notées $\varrho_{ah}(0, d)$ et $\varrho_{sh}(d)$ (homogène dans le jet), connaissant la distribution de vitesse en fonction du diamètre des particules $v(d)$, on peut estimer la distribution de taille $\varrho_{ah}(x, d)$ le long de l'axe x de l'échantillon :

$$\varrho_{ah}(x, d_1) = \varrho_{sh}(d_1) \frac{\varrho_{ah}(0, f_x(d_1))}{\varrho_{sh} \circ f_x(d_1)} \quad (2.4)$$

avec,

$$f_x \left\{ \begin{array}{l} x, d_1 \mapsto d \\ \frac{x}{\pi \nu R_h} = L \left(\frac{1}{v(d)} - \frac{1}{v(d_1)} \right) \end{array} \right. \quad (2.5)$$

L est la distance entre le hacheur et le premier cône percé. Elle vaut 220 mm. La distribution des vitesses de particules est donnée dans la figure Fig. 2.4.

Equ. 2.5 traduit qu'à une particule de diamètre d_1 se déposant en x , doit correspondre une particule de diamètre d à l'abscisse nulle. En d'autres termes, pour trouver une particule de diamètre d_1 en x , il faut que l'on ait vu une particule de diamètre d en 0, compte tenu de la distribution des vitesses et de la fréquence de rotation du hacheur. Ledoux *et al* [33] ont montré la validité de l'équation Equ. 2.5 pour le maximum de la distribution de taille.

Equ. 2.4 traduit que le nombre de particules d_1 vu en x est proportionnel à leur nombre dans la distribution de taille totale ($\varrho_{sh}(d_1)$), multiplié par une probabilité de passage. Si toutes les particules étaient synthétisées au même instant, la probabilité de passage serait une fonction rectangulaire de d_1 , d'amplitude 1. Dans le cas contraire, ce ratio permet de tenir compte de la dispersion spatiale selon l'axe de propagation du jet d'une taille de particule d . Toutefois, on a rarement eu accès à ϱ_{sh} . On considérera donc que la distribution $\varrho_{ah}(x, d)$ est une simple translation de $\varrho_{ah}(0, d)$. Equ. 2.4 devient donc :

$$\varrho_{ah}(x, d_1) = \varrho_{ah}(0, f_x(d_1)) \quad (2.6)$$

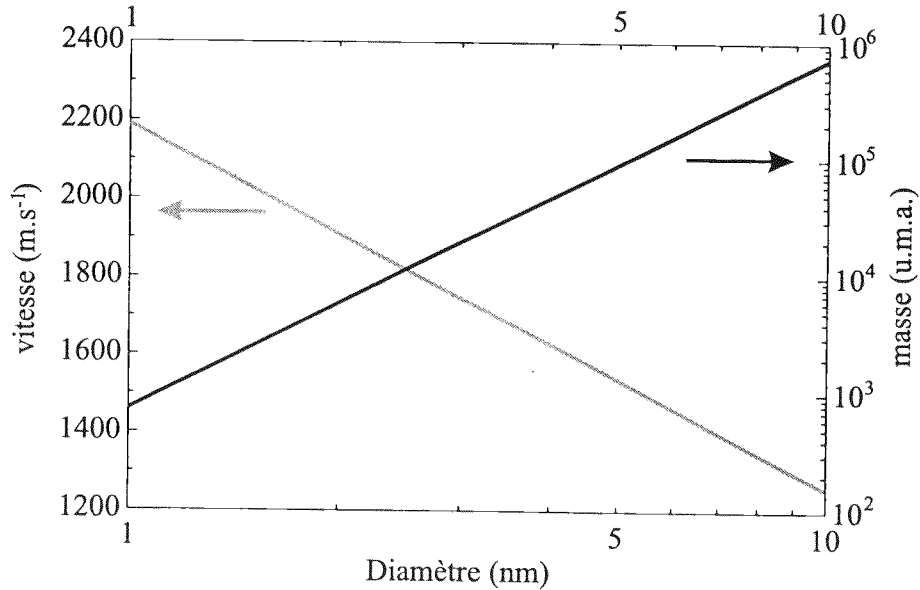


FIG. 2.4 – La courbe grise présente la distribution de vitesse des particules non ionisées en vol libre dans la chambre de dépôt. L'abscisse et l'ordonnée pour la masse sont en échelle logarithmique. La formule empirique tirée de Ref. [29] est $-311 \cdot \log_{10}(n) + 2631$. n est le nombre d'atome pour une particule sphérique. La maille élémentaire du silicium massif (diamant) a un volume de 0.1601 nm^3 et contient 8 atomes. Le nombre d'atome n dans une particule de diamètre d (en nanomètre) est donc $n = 26.3d^3$. La courbe noire donne la masse en unité de masse atomique ($1 \text{ u.m.a.} = 1 \text{ g.mol}^{-1}/N_A$) et vaut $26.3d^3 \times M_{Si}$. $M_{Si} = 28.086 \text{ g.mol}^{-1}$.

La chambre de spectroscopie de masse par temps de vol

La Chambre de spectroscopie de masse par temps de vol (TOFMS) permet de connaître la distribution de taille selon l'axe du jet (au milieu de l'échantillon). Pour effectuer la mesure, il faut que le substrat soit retiré de la trajectoire du jet de particules. La chambre du TOFMS est maintenue à un vide poussé de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-8} mbars. Ce vide assure que les nanocristaux seront en vol libre sur toute la longueur du TOFMS. L'ouverture sur la chambre du TOFMS est de 3 mm de diamètre. Hors utilisation, la chambre TOFMS est coupée de la chambre de dépôt afin de préserver le vide. Le TOFMS est de type Wiley & Mc Laren [34]. Les particules sont ionisées par un laser excimère ArF (193 nm) entre des plaques accélératrices. La fluence du laser est de $100 \mu\text{J.cm}^2$. Les particules sont en majorité ionisées une fois avec cet ordre de grandeur de fluence. On enregistre en fonction du temps les

impacts des particules au fond de la chambre. Le temps de vol correspond au temps que met une particule pour parcourir la distance entre les plaques accélératrices et le détecteur. Pour une impulsion du laser CO₂, la plage de temps de détection peut être séparée en trois gammes. Dans la première arrivent les particules ionisées plus d'une fois. Elles sont plus rapides car plus accélérées grâce à leurs ionisations multiples. Dans la deuxième gamme arrivent les particules ionisées une fois. Dans la troisième gamme arrivent les particules non ionisées qui n'ont donc pas été accélérées. De la dispersion du temps de vol dans la deuxième gamme, donc concernant les particules ionisées une fois, on peut déduire une distribution de masse, donc une distribution de taille. La totalité d'un jet n'est pas ionisée par une pulsation du laser d'ionisation. Le délai entre les lasers CO₂ et excimère détermine la fraction du jet de particules ionisées. Pour recomposer la distribution de taille du jet complet, il faut déterminer les distributions de taille associées à un ensemble de délais permettant de couvrir la totalité du jet [29].

Lorsque l'on ne souhaite pas disperser les tailles de nc-Si sur le substrat, le hacheur présenté ci dessus est remplacé par un simple disque tournant à la fréquence de tirs du laser CO₂ (20 Hz ou 33 Hz) et ayant deux fentes de 3 mm de large. Ce second montage ne permet pas de réaliser la dispersion en taille mais évite que des résidus de pyrolyse ne viennent contaminer la surface du dépôt. On dit que le dépôt est *non trié en taille*. La distribution de taille est alors considérée comme homogène sur la surface du dépôt.

Forme de la distribution de taille

Pour caractériser les distributions de taille, on utilisera deux paramètres :

1. La **largeur à mi-hauteur (LMH)** de la distribution.
2. Le **diamètre moyen D_{moy}** correspondant à la **médiane statistique** de la distribution.

Lors de dépôts longs, c'est à dire de plus de 2H, la dérive des paramètres de dépôt peut entraîner une évolution de la distribution de taille au cours du temps. Une telle évolution se traduit par un élargissement de la distribution, voir une perte de la forme gaussienne de l'enveloppe. Dans la Fig. 2.5, on présente un exemple d'évolution, au cours d'un dépôt non trié en taille, des mesures TOFMS. La distribution de taille finale correspond à la somme des TOFMS normés de la puissance du laser d'ionisation. Les mesures TOFMS sont réalisées à intervalles de temps réguliers.

Comme on le voit dans la Fig. 2.5, la distribution de taille peut être non symétrique. Une dissymétrie provient :

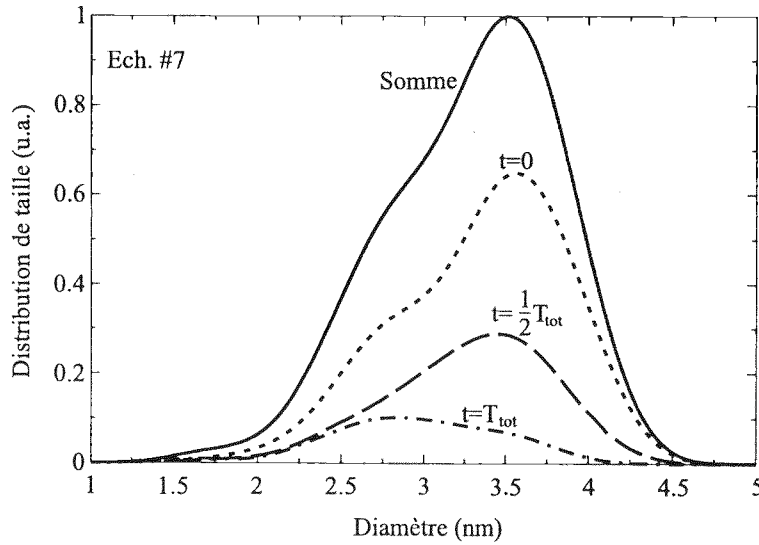


FIG. 2.5 – Les courbes en traits pointillé, discontinu et mixte représentent les trois mesures TOFMS réalisées au cours du dépôt de l'Ech.#7 (voir Tab. 2.3). Les TOFMS sont réalisés à des instants (t) uniformément répartis dans le temps. Ils sont normés de la puissance du laser d'ionisation. La courbe continue correspond à la somme des trois distributions de taille. Le dépôt est non trié en taille et a duré 5 H 40 min (T_{tot}).

- De l'absence d'utilisation du hacheur : dépôts non triés.
- De l'évolution de la distribution de taille au cours d'un dépôt long.

On préfère donc la médiane statistique à la position du maximum de la distribution pour caractériser une distribution. Dans le cas de dépôts triés en taille et de courte durée (moins de 2H), la distribution de taille est **gaussienne**, donc symétrique.

2.1.3 Dépôt avec masque

Les dépôts réalisés avec un masque ont deux utilités :

1. La réalisation d'une marche en bord de dépôt. Cette marche servira à la mesure de l'épaisseur du dépôt par imagerie AFM.
2. La réalisation de plots de nc-Si de formes contrôlées. Par exemple, des plots espacés régulièrement sur la surface du substrat peuvent former un cristal photonique. Nous reviendrons sur l'utilité des cristaux photoniques au chapitre § 8.

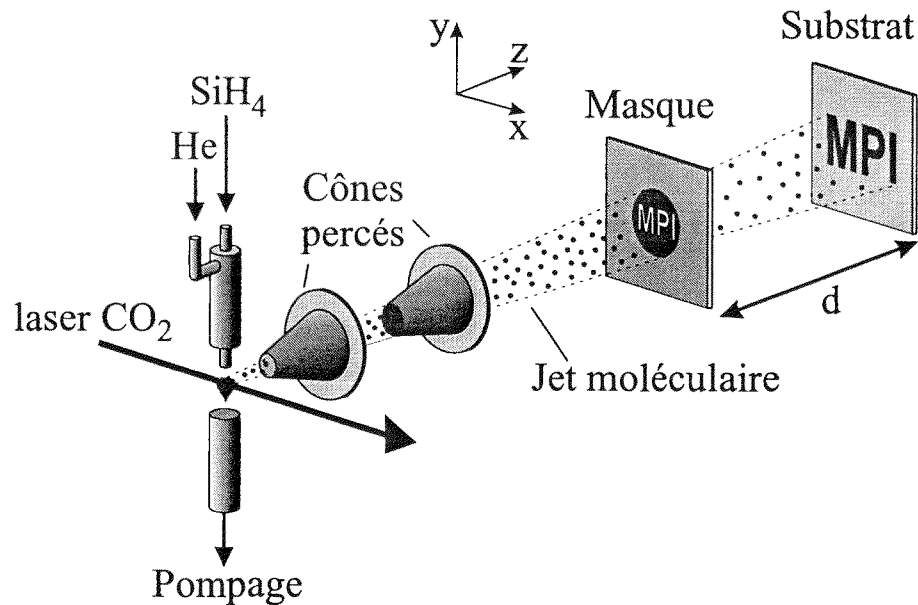


FIG. 2.6 – Schéma de principe de la structuration 2D d'un dépôt par masquage. Le hacheur n'est pas représenté. Il se situerait avant le masque.

Lors de la mise en oeuvre d'un dépôt avec masque, le paramètre critique est la distance d entre le masque et le substrat. L'expérience n'étant pas originellement conçue pour réaliser un dépôt à travers un masque, la distance d est difficilement contrôlable. On estime que selon les différents cas, cette distance va de $30\ \mu\text{m}$ à une centaine de micro-mètres.

Marches

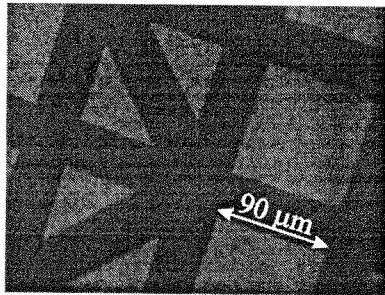
Pour faire une marche sur un dépôt, on utilise comme masque une lame de silice fondue d'une épaisseur de $200\ \mu\text{m}$ et d'une dimension de $20\ \text{mm} \times 20\ \text{mm}$. Elle est placée à une distance de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$ du substrat et est

fixée au porte-échantillon. La configuration géométrique entre le masque et l'échantillon ne dépend donc pas du positionnement de l'échantillon dans le jet.

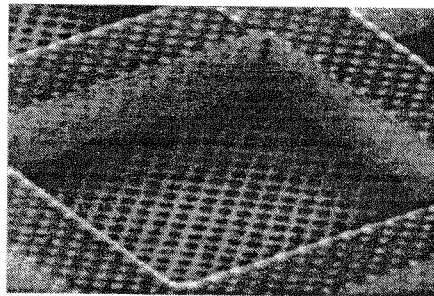
structuration 2D

La structuration 2D d'une couche consiste à obtenir des amas de nanocristaux de forme cylindrique à base quelconque (cercle, ellipse, carré ...) et répartis de manière périodique ou pas sur la surface du substrat. Pour obtenir ces volumes cylindriques, on utilise un masque troué. La forme et la répartition des trous du masque sont alors copiées sur la surface du substrat. Différents types de masques ont été testés et deux donnent des résultats intéressants [35] :

1. Masque *M1* : Feuilles de carbone trouées aléatoirement. Cette grille est normalement utilisée comme substrat en microscopie électronique en transmission (TEM).
2. Masque *M2* : Feuilles de carbone trouées régulièrement.



a. Masque M1



b. Masque M2

FIG. 2.7 – Le panneau gauche montre un détail du masque M1 vu au microscope optique. Le noir indique donc la grille de cuivre. Les parties grisées montrent le film de carbone troué (non visible à cette échelle). Au centre du masque, quatre carrés sont séparés en deux. On en voit deux sur l'image. Ils servent de repère. Le panneau droit montre un détail du masque M2 vu au SEM (*scanning electron microscopy*). Le paramètre de maille du réseau carré est $2.5 \mu\text{m}$. C'est une image fournie par le fabricant.

Le masque *M1* (Fig. 2.7. a) est une grille TEM de diamètre 2.35 mm. Elle est composée d'une feuille de carbone trouée de manière aléatoire et soutenue par une grille de cuivre. Les bras composant la grille de cuivre sont à section carré de côté $30 \mu\text{m}$ et séparés périodiquement de $120 \mu\text{m}$. Elle définit donc

des carrés de côté $90\text{ }\mu\text{m}$ dans lesquels la feuille de carbone présente des trous de dimension de l'ordre de 10 nm à plusieurs microns. La forme des bras en cuivre permet de placer la feuille de carbone à $30\text{ }\mu\text{m}$ de la surface du substrat en plaquant le masque contre le substrat.

Le masque M2 (Fig. 2.7. b) est vendu par Quantifoil Micro Tools GmbH, Jena (modèle R1.2/1.3). C'est également une feuille de carbone mais cette fois régulièrement trouée. La grille de cuivre servant à soutenir la feuille est comparable à la précédente. Les trous sont circulaires de diamètre $1.2\text{ }\mu\text{m}$ et sont répartis sur une maille carrée de période $2.5\text{ }\mu\text{m}$. La distance entre la feuille de carbone et le substrat est là aussi d'environ $30\text{ }\mu\text{m}$.

Dans ces deux cas, la forte directivité du jet de particules et le peu de dispersion induit par le vol libre (pas de collision) permettent de recopier des structures de dimensions de 10 à 1000 fois inférieures à la distance entre le substrat et le masque.

2.1.4 Cinétique de dépôt

Afin d'intégrer un film mince de nc-Si dans une cavité plane, il faut être capable d'estimer l'épaisseur optique de ce film, donc :

1. De connaître la cinétique de dépôt des nanocristaux.
2. De connaître l'indice optique moyen d'une couche de nc-Si.

Nous répondons au premier point dans ce paragraphe. Le second est présenté dans la partie traitant des propriétés des nc-Si (§ 5.2).

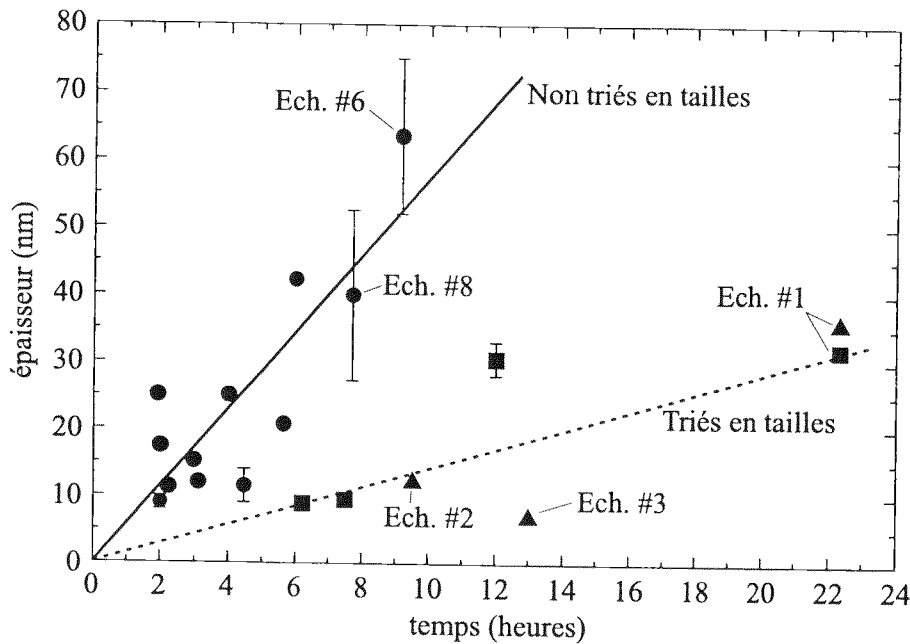


FIG. 2.8 – Épaisseur moyenne constatée sur un dépôt. La fréquence du laser CO_2 est de 20 Hz. Les barres d'erreur indiquent les épaisseurs limites lorsque l'on a constaté un gradient d'épaisseur. Les ronds ● correspondent aux échantillons non triés en tailles. ▲ et ■ correspondent aux échantillons triés en taille. ● et ■ sont mesurés avec la technique de la marche. ▲ sont déduits de mesures de spectroscopie d'ellipsométrie dont le principe est présenté dans le § 4.2. Les gradients constatés sur les Ech. #6 Ech. #8 sont détaillés dans la Fig. 2.9. Les courbes continue et pointillée sont les approximations linéaires.

Pour estimer la cinétique de dépôt, on a réalisé des dépôts avec une marche (par masquage). L'épaisseur est déduite de la hauteur de la marche mesurée par AFM (voir § 4.4.3). Pour les dépôts triés en taille, on a également reporté des points tirés de mesures de spectroscopie d'ellipsométrie (SE). La

procédure utilisée est décrite dans la partie traitant de la SE appliquée à la détermination des indices optiques moyen d'une couche de nc-Si (§ 5.2).

On déduit de la Fig. 2.8 que la cinétique de dépôt moyenne pour les échantillons non triés en taille est de 5.73 nm.h^{-1} contre 1.42 nm.h^{-1} pour les échantillons triés en taille. Les cinétiques sont données pour une fréquence de tirs du laser CO_2 de 20 Hz. Le rapport de 4 entre les deux cinétiques est, comme on pouvait s'y attendre, du même ordre de grandeur que le ratio $\tau(d_1, d_2)/\tau=5$. Ce ratio correspond au temps d'ouverture du hacheur divisé par l'extension temporelle du jet (Equ. 2.2 et Equ. 2.3).

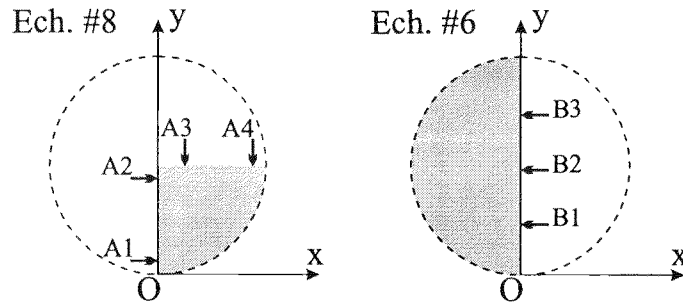


FIG. 2.9 – Schémas donnant la forme des dépôts des Ech. #6 et Ech. #8. Les schémas sont à l'échelle. La partie grisée symbolise le dépôt. Les axes X , Y sont identiques aux figures précédentes. Les flèches montrent les positions approximatives des mesures d'épaisseur. Les mesures sont reportées dans la Tab. 2.1.

Echantillon	index	position		épaisseur (nm)
		x (mm)	y (mm)	
Ech. #8	A1	0	0.5 ± 0.5	27.2
	A2	0	3.5 ± 0.5	34.1
	A3	1 ± 0.5	4	45.2
	A4	3.5 ± 0.5	4	52.5
Ech. #6	B1	0	2 ± 0.5	75
	B2	0	4 ± 0.5	65.5
	B3	0	6 ± 0.5	52

TAB. 2.1 – Épaisseurs de dépôts constatées sur Ech. #6 et Ech. #8.

Les gradients d'épaisseur constatés sur les échantillons #8 et #6 sont reportés dans le tableau 2.1. Le gradient observé sur les couches induit

une incertitude sur l'épaisseur moyenne de 32% pour l'Ech. #8 et de 18% pour l'Ech. #6 . Ces pourcentages donnent des ordres de grandeur. Ils minorent l'incertitude sur l'épaisseur respective des couches. Ils montrent que les couches peuvent être fortement hétérogènes en épaisseur. De plus, la cinétique au cours d'une expérience dépend fortement des conditions de dépôt, ce que l'on constate sur la dispersion des valeurs dans la Fig. 2.8. Les cinétiques moyennes donnent un ordre de grandeur mais restent fortement dépendantes des conditions expérimentales.

2.1.5 Porosité et rugosité

Pour une meilleure connaissance des couches de nc-Si, nous avons déterminé la porosité et la rugosité de couches. De la connaissance de leur ordre de grandeur, on peut tirer plusieurs informations :

- La porosité influe directement sur l'indice optique des couches.
- La rugosité introduit un biais dans la mesure de l'épaisseur de la couche, ou la mesure des propriétés optiques (réflexion, absorption, indice optique...).

La figure Fig. 2.10 est un schéma de principe d'une couche de nc-Si. On a représenté la trajectoire d'une pointe AFM parcourant la surface du dépôt. Le schéma est à l'échelle pour une pointe de largeur de l'ordre de 20 nm, une taille de nc-Si de 3.5 nm et une épaisseur h de la couche de 6-7 nm. La couche de rugosité correspond à la couche de surface (gris foncé) dont la porosité est différente du matériau en volume (gris clair). Cette définition n'est pas la définition traditionnelle pour la rugosité, toutefois elle est adaptée à l'analyse d'une couche poreuse composée d'un empilement aléatoire de billes. Nous décrirons plus en détail ce schéma par la suite.

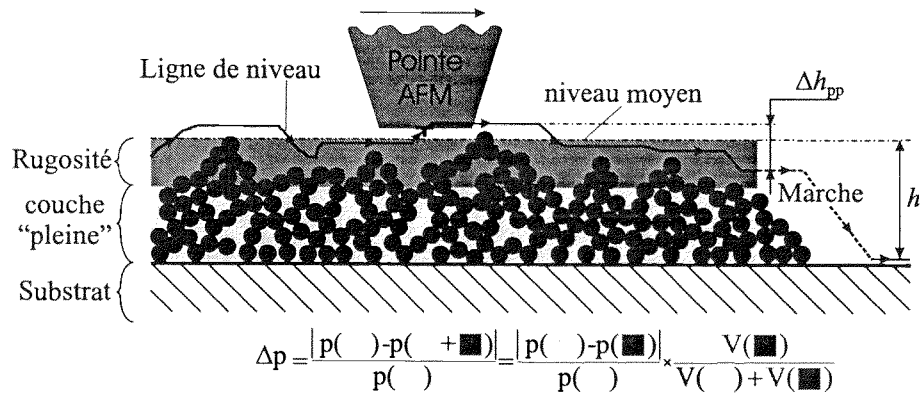


FIG. 2.10 – Erreurs induites par la couche de rugosité dans la mesure de l'épaisseur et dans l'évaluation de la porosité(Δp).

Détermination de la porosité

Une couche de nc-Si peut être vue comme un empilement de billes (voir Fig. 2.10). La porosité d'un empilement de billes de diamètre unique assemblé de manière hexagonale compacte (*c.a.d.* des pyramides à base triangulaires) est de 26%. Cette valeur peut être considérée comme une limite inférieure. Pour déterminer la porosité d'une couche, il faut connaître :

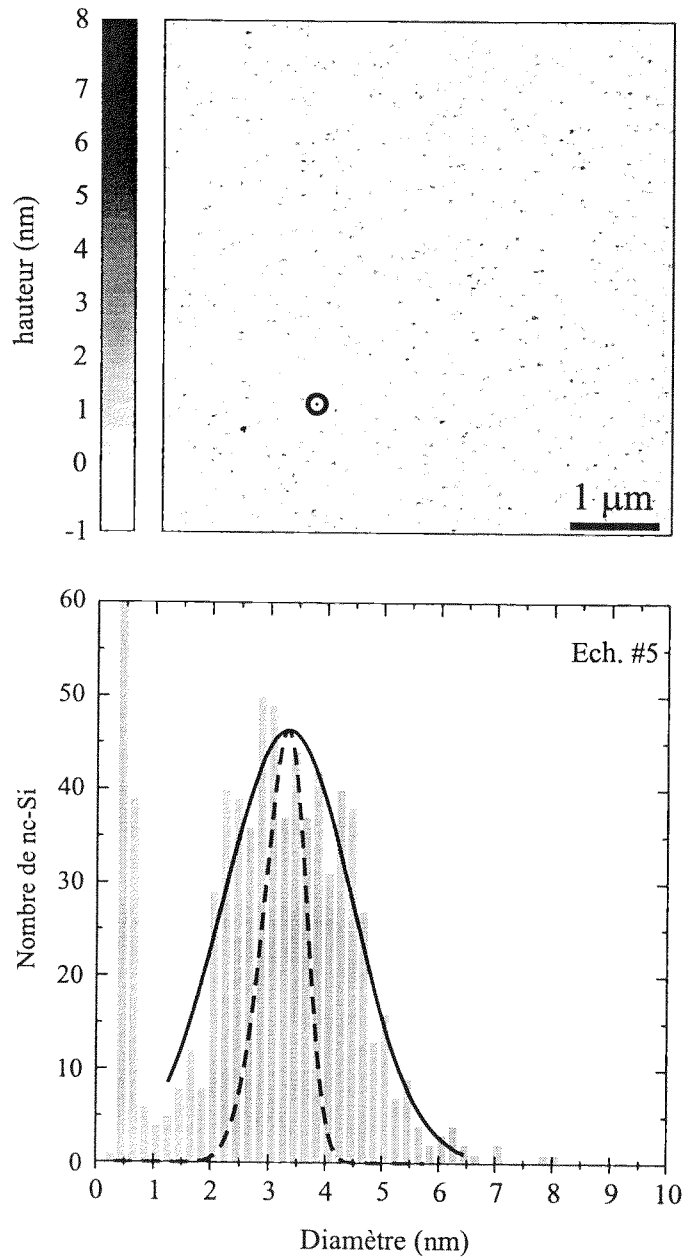


FIG. 2.11 – En haut, image AFM d'un dépôt de 2 fois 10 s sur mica. Le cercle noir montre un nc-Si. La figure du bas présente un histogramme des tailles de particules observées sur l'image AFM. Les valeurs en dessous de 0.5 nm de diamètre sont faussées par le traitement de l'image. La courbe continue est la fonction de Gauss approchant la distribution de taille. La courbe discontinue montre la mesure TOFMS.

1. L'épaisseur de la couche.
2. L'évolution du flux de matière se déposant au cours de l'expérience.

L'épaisseur de la couche est mesurée avec la méthode de la marche. Pour connaître le flux instantané de matière, on utilise traditionnellement une micro-balance. Mais le flux de nc-Si est trop faible pour la micro-balance disponible sur l'expérience de Göttingen. On a donc adopté un procédé basé sur la mesure directe du volume de matière déposée. Pour cela, on utilise des échantillons témoins. Le temps de dépôt sur ces échantillon témoins est de quelques secondes. Pour un temps de dépôt compris entre 5 s et 20 s, les nc-Si sont spatialement séparés sur une image AFM de la surface de l'échantillon. Il est alors possible de compter les nc-Si, donc de déterminer la distribution de taille de chaque échantillon témoin. Le diamètre des nc-Si est donné par la hauteur des objets observés, la largeur étant convoluée avec la forme de la pointe AFM. Par intégration du produit de la distribution de taille par le volume des particules, on obtient le volume de matière déposé par unité de temps et de surface. Gilles Ledoux a développé un programme permettant de traiter en ce sens des images AFM.

Ech. #5 est un dépôt d'une durée de 10 H avec une marche (voir Tab. 2.3). A intervalles réguliers au cours du dépôts, on a réalisé des dépôts de 10 s sur des substrats de mica, deux par substrats. On a utilisé dix substrats de mica (soit 20 dépôts de courtes durées). Les substrats de mica présentent une bonne planéité à l'échelle de la dizaine de μm . La Fig. 2.11 présente une image AFM d'un des dépôt de 20 s (en cumulé) dont on a tiré une distribution de taille. L'image AFM a une taille de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ pour 512×512 points. La fréquence de balayage est de 1 Hz. La mesure de la distribution de tailles par TOFMS montre une largeur à mi-hauteur plus faible que celle mesurée par AFM. L'Ech. #5 a une épaisseur de $9 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$. La porosité constatée est de 70.6%. On discutera de cette valeur après l'étude de la rugosité.

Détermination de la rugosité

Sur la Fig. 2.10, la pointe AFM a une largeur supérieure ($6\times$) au diamètre moyen des nc-Si ce qui entraîne un lissage de la topologie de surface. On a déjà précisé que le schéma était à l'échelle. La rugosité sera sous-estimée sur l'image AFM de la topologie de surface d'un échantillon.

La figure 2.12 présente la topologie de surface obtenue par AFM pour l'Ech. #1 (image *b*) et l'Ech. #7 (images *d*). Les images *a* et *c* sont respectivement associées aux images *b* et *d*. Elles montrent la variation d'amplitude de vibration de la pointe au cours de la réalisation des images. La vitesse

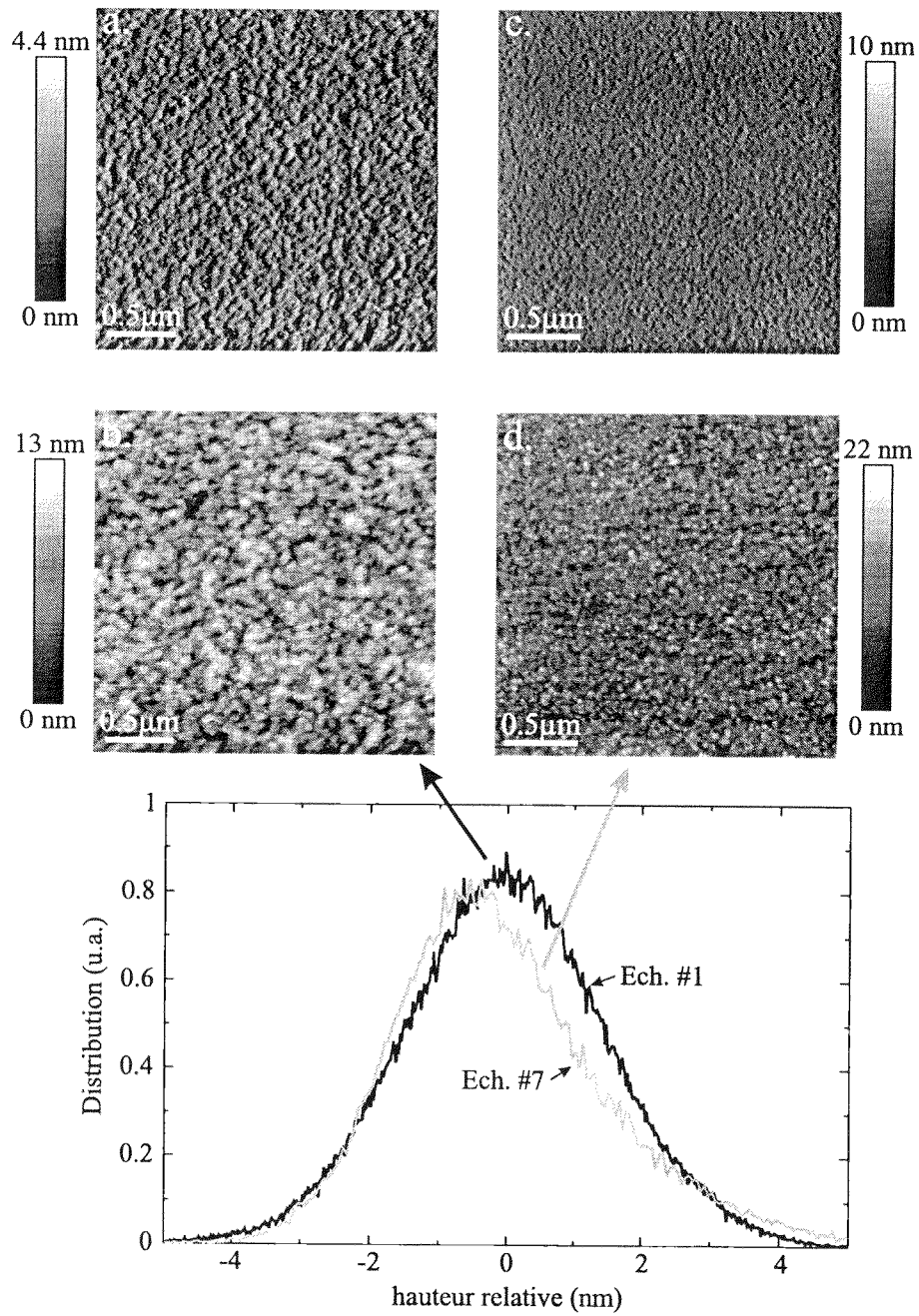


FIG. 2.12 – Topologie de surface de couches de nc-Si.

de balayage de la surface est de 1 Hz (1 ligne par seconde). La topologie

Ech. #	dimension (μm^2)	points	Pic à Pic (nm)	LMH (nm)
1	2.5×2.5	512×512	~ 10	3.4
7	2.3×2.3	256×256	~ 10	3.0

TAB. 2.2 – Paramètres des images de la Fig. 2.12. Les valeurs Pic à Pic et la largeur à mi-hauteur sont déduites de la distribution des hauteurs relatives.

de surface des échantillons ressemble à la surface d'un chou-fleur. On déduit des images AFM une distribution de hauteur $\varrho(h)$ par rapport à un plan arbitraire comme le montrent les courbes de la Fig. 2.12. Si l'on détermine l'épaisseur h d'un échantillon en mesurant par AFM la hauteur d'une marche, la rugosité impliquera une incertitude Δh sur la mesure de l'épaisseur. On cherche à estimer cette incertitude. On tire des courbes de distribution de hauteur. A la distance pic à pic Δh_{pp} peu satisfaisante, on préférera une définition plus statistique, la largeur à mi-hauteur de $\varrho(h)$. Pour les échantillons Ech. #1 et Ech. #7, on trouve respectivement 3.4 nm et 3.0 nm. C'est l'ordre de grandeur du diamètre moyen des nc-Si sur ces échantillons. Ces valeurs sont largement supérieures à la précision intrinsèque de l'AFM (< 0.1 nm). L'utilisation d'une pointe AFM moins large montrerait sûrement que l'on sous estime l'incertitude Δh .

Correction de la mesure de porosité.

Estimons l'erreur commise sur la mesure de porosité. Pour cela, on doit affecter une valeur arbitraire à la porosité de la couche de rugosité ($p(\blacksquare)$). On prend une porosité tel que le volume de matière correspondant soit 2 fois plus petit que le volume de matière de la couche pleine, soit $0.5 \cdot (1 - p(\blacksquare)) = (1 - p(\blacksquare))$. On reprend les valeurs trouvées pour l'Ech. #5, soit :

- une porosité de la couche pleine de 70.6 % ($p(\blacksquare + \text{rugosité})$).
- une épaisseur moyenne de 9 nm $\pm$ 2 nm, soit une épaisseur de couche pleine de 7 nm et une couche de rugosité de 4 nm.

En utilisant la formule de Δp présenté dans la Fig. 2.10, la porosité de la couche pleine vaut alors 64 %. L'erreur induite par la couche de rugosité sur la mesure de porosité est donc non négligeable. Mais les deux valeurs de porosité présentées sont très au dessus de la valeur théorique pour un empilement hexagonal compact. **Les couches présentent donc une forte porosité.** On doit s'attendre à un indice optique moyen des couches beaucoup plus faible que l'indice optique du silicium.

2.1.6 Liste des échantillons

Une liste des échantillons de nc-Si utilisés est présentée dans la Tab. 2.3. Afin de généraliser les résultats obtenus sur certains des échantillons à l'ensemble, il faut s'assurer qu'ils sont comparables, notamment du point de vue de la distribution de taille.

Ech. #	Substrat	D_{moy} (nm)	LMH (nm)	Tri en taille	Epaisseur (nm)
1	silice fondue	3.34	0.73	oui	ellipso : 35.8 marche : 33 ± 7
2	InP	3.48	0.64	oui	ellipso : 12.17
3	InP	3.33	0.84	oui	ellipso : 6.9
4	InP	3.34	0.73	oui	ellipso : 12.37
5 ($\star^1$)	Mica	3.25	0.87	oui	marche : 9 ± 4
6	silice fondue	3.42	0.81	non	marche : 52-75
7	silice fondue	3.34	1.31	non	marche : 20.7
8	InP	3.23	1.19	non	marche : 27.2-52.5
9a, 9b ($\star^2$)	Bragg sur argent	3.40	0.90	oui	
10	Bragg sur argent	3.28	0.99	oui	
11	Bragg sur argent	3.56	0.98	oui	
12	Bragg sur argent	3.59	1.02	oui	

TAB. 2.3 – Echantillons

La colonne *échantillon* (Ech. #) donne le numéro de référence de chaque échantillon. Les échantillons uniquement utilisés pour l'étude de la cinétique de dépôt ne sont pas répertoriés. Le diamètre moyen D_{moy} correspond à la médiane statistique de la distribution de taille. LMH correspond à la largeur à mi-hauteur de la distribution. Les paramètres de la distribution de taille caractérisent le centre de l'échantillon. Dans la suite, lorsque l'analyse physique porte sur une partie d'un échantillon spatialement espacé du centre, on calcule la distribution de taille correspondant à cette partie avec l'équation 2.6. La colonne *tri en taille* indique si on a utilisé le hacheur. Dans la colonne

épaisseur, on précise la procédure pour l'obtenir l'épaisseur :

- *ellipso* : Mesure de spectroscopie d'ellipsométrie, puis modélisation.
- *marche* : Dépôt avec masque puis mesure AFM d'une hauteur de marche.

Notes :

- ★¹ Dépôts réalisés en alternance avec des dépôts courts de quelques secondes sur des substrats de mica.
- ★² Ech. #9a représente le dépôt sur le miroir de Bragg sans cavité, *c.a.d.* sans miroir déposé au dessus du dépôt. Ech. #9b désigne la cavité réalisée à partir de la demi-cavité Ech. #9a.

Les distributions de taille présentées dans la Fig. 2.13 sont déduites des mesures de TOFMS effectuées au cours des dépôts de nc-Si. On voit que les dépôts non triés en taille présentent une distribution non-symétrique (panneau du centre). Les distributions de taille des dépôts triés en taille (panneau haut et bas) sont proches d'une gaussienne même si on constate toujours une petite asymétrie. Le diamètre moyen présenté dans la Tab. 2.3 n'est jamais éloigné de plus de 0.5 nm du diamètre correspondant au maximum de la distribution de taille.

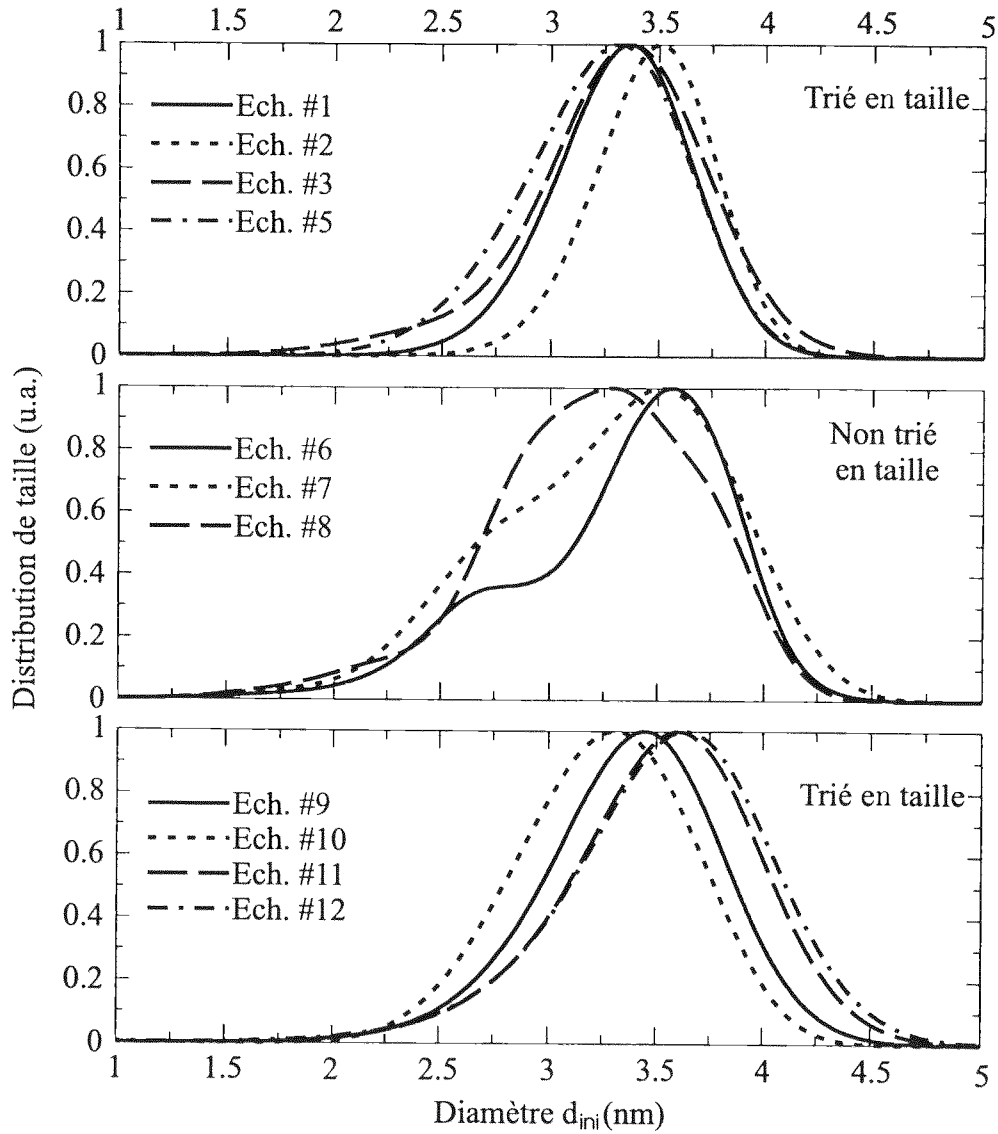


FIG. 2.13 – Distribution de taille mesurée par TOFMS. La taille correspond au diamètre initial d_{ini} des nanocristaux de silicium avant croissance de la couche d'oxyde natif. Chaque distribution présentée est une moyenne sur les TOFMS effectués au cours d'un même dépôt.

2.1.7 Conclusion

Cette expérience permet de bien contrôler la taille des nanocristaux déposés. C'est un point positif car nous montrerons par la suite que l'émission des nanocristaux est directement liée à leur diamètre : En modifiant la distribution de taille, on modifie la position spectrale du spectre d'émission.

Ce travail a abouti à plusieurs résultats :

1. Nous avons déterminé la cinétique de dépôts. elle est très lente, de **l'ordre d'une demie monocouche de nc-Si par heure** pour un dépôt trié en taille.
2. Nous avons étudié la morphologie des couches (porosité, rugosité). La structure complexe constaté aura une influence sur les propriétés optiques des couches : indice optique d'une couche faible, distribution angulaire de l'émission. Ces points seront abordés au chapitre § 5.
3. **Nous avons montré qu'il était possible de structurer une couche dans le plan du dépôt.** Cette possibilité technique ouvre des horizons quand à la réalisation de cristaux photoniques. Nous aborderons ce sujet au chapitre § 8.
4. Nous avons étudié l'homogénéité de l'épaisseur des couches. On a constaté que l'épaisseur peut varier d'un facteur 2 sur un même échantillon.
5. **L'expérience de dépôt assisté par plasma ne détériore pas les propriétés d'émission des nc-Si** (étude non présentée).

Il faut garder à l'esprit que l'expérience de Göttingen n'a absolument pas été conçue pour être intégrée dans un processus d'élaboration de composants pour l'optoélectronique. C'est une expérience permettant d'élaborer des nc-Si, de tailles bien définies, destinés à être étudiés pour leurs propriétés intrinsèques. La principale difficulté pour l'élaboration des cavités réside dans l'incertitude sur l'épaisseur des couches de nc-Si. Cette épaisseur ne peut pas être contrôlée *in-situ*. Pour l'élaboration des cavités planes, le contrôle de l'épaisseur optique des couches est un point critique. Pour palier ce problème, nous avons décidé de déposer des couches de nc-Si très minces, de l'ordre de 10-15 nm, en nous fiant à la cinétique constatée et en jouant sur l'hétérogénéité de l'épaisseur (pour avoir une zone du dépôt d'épaisseur voulu).

2.2 Dépôt de couches diélectriques

2.2.1 Principe du dépôt chimique assisté par plasma ECR

Pour déposer des couches d'oxydes de Silicium et d'oxyde de Titane (TiO_2), on utilise la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Les couches sont formées par la réaction chimique sur le substrat entre les précurseurs et l'oxygène. Les ions ou les radicaux d'oxygène sont issus du plasma ECR (Electron Cyclotron Resonance). Les atomes de Ti et de Si sont fournis par des molécules organo-métalliques sous phase vapeur. Les molécules organiques sont décomposées par le plasma.

Un plasma est un ensemble globalement neutre de particules chargées positivement et négativement. On appelle plasma *froid* une décharge électrique de type luminescente dans un gaz à faible pression. Ces plasmas sont le résultat de chocs inélastiques entre des électrons et des particules. Ces chocs conduisent à l'excitation des niveaux électroniques de la molécule, dans notre cas l' O_2 , qui peut se désexciter suivant trois mécanismes :

1. Relaxation radiative : Production d'un photon (fluorescence).
2. Dissociation : Production de radicaux ou d'atomes.
3. Ionisation : Production d'ions.

Les plasmas micro-ondes ECR font partie des plasmas *froids* [36]. Ils fonctionnent à basse pression, quelques mTorr. La décharge de 2.45 GHz est plus élevée que la fréquence plasma des ions et des électrons. Leurs températures restent faibles. Les espèces sont alors peu agressives pour les couches de l'échantillon.

Le plasma micro-ondes ECR utilise la résonance cyclotronique des électrons en présence d'un champ magnétique. Le champ magnétique remplit plusieurs fonctions (Fig. 2.14) :

- Il crée la résonance.
- Il permet le confinement des électrons dans le plasma.
- Il assure l'extraction des ions vers l'échantillon.

Lorsqu'un électron se déplace dans un champ $\vec{B}$, il décrit un mouvement circulaire périodique sous l'action de la force de Lorentz créée par le champ. La fréquence de rotation est appelée fréquence cyclotronique et notée ω_c :

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad (2.7)$$

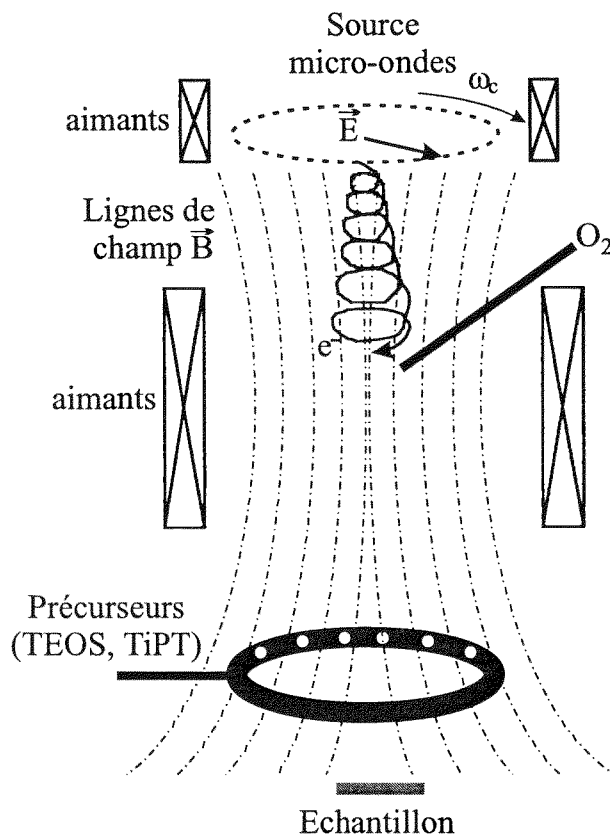


FIG. 2.14 – Mouvement des électrons, ligne de champ de $\vec{B}$ et couplage ECR.

avec e la charge de l'électron, m sa masse et B la valeur du champ magnétique. Le travail de la force de Lorentz est nul et l'électron ne peut pas gagner d'énergie grâce à $\vec{B}$. Cependant, si on applique un champ électrique $\vec{E}$ polarisé circulairement de fréquence ω_c , se propageant parallèlement aux lignes de champ de $\vec{B}$, les électrons en rotation à la fréquence ω_c vont être accélérés de manière synchrone avec $\vec{E}$. La vitesse tangentielle des électrons va augmenter mais leur fréquence de rotation reste constante : les électrons restent en phase avec le champ électrique et ils gagnent continûment de l'énergie. Les électrons acquièrent suffisamment d'énergie cinétique pour ioniser ou dissocier les molécules lors de collisions.

2.2.2 Conditions de dépôts

La figure Fig. 2.15 présente la chambre de dépôt. Une source micro-onde de fréquence 2.45 GHz, ainsi qu'un ensemble d'aimants produisant un champ de 875 Gauss, permettent d'obtenir les conditions de résonance cyclotron des

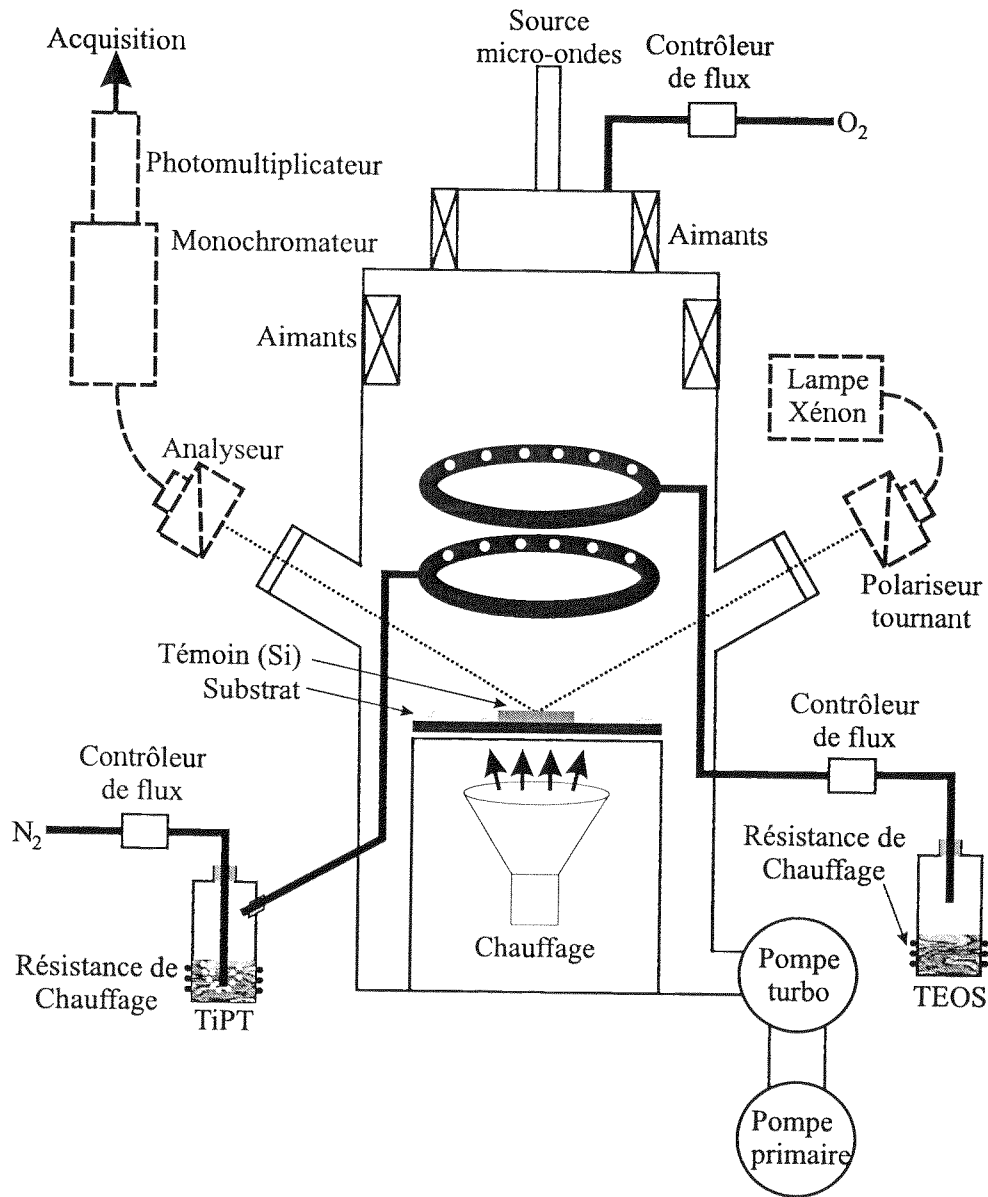


FIG. 2.15 – Schéma du réacteur de dépôt ECR-PECVD (Electron Cyclotron Résonance - plasma enhanced chemical vapor deposition). Les éléments du montage en traits discontinus constituent l'ellipsomètre.

électrons. Dans notre expérience, le substrat est à un **potentiel flottant** par rapport au plasma. La puissance du générateur micro-onde est de 75 W.

Les précurseurs organo-métalliques pour le SiO_2 et le TiO_2 sont respectivement le tetra-ethoxysilane (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) et le tetra-isopropoxide de titane (TIPT, $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$) [37, 38]. Le TEOS et Le TIPT sont chauffés à 50 degrés. Les lignes d'acheminement sont chauffées à 60 degrés. On contrôle directement le flux de TEOS tandis que du N_2 est utilisé comme gaz porteur pour le TIPT. Le flux de O_2 est toujours fixé à 6 sccm. Pour un dépôt de SiO_2 , le flux de TEOS est de 2.5 sccm. Pour le dépôt de TiO_2 , le flux de N_2 est fixé à 1.4 sccm. Le TIPT et le TEOS sont distribués dans l'enceinte par deux anneaux situés au dessus du substrat. Les anneaux sont troués de manière à obtenir une distribution du précurseur la plus homogène possible. Le diamètre du porte échantillon est de 8 cm. La température du substrat est maintenue à 100 degrés. La température de l'enceinte est de l'ordre de 40 degrés, donc inférieure à la température du substrat. D'éventuels polluants se déposeront préférentiellement sur les parois. Le substrat est chauffé afin de diminuer la cinétique de dépôt. On obtient ainsi des couches plus denses et plus homogènes. La pression dans l'enceinte est de l'ordre de 0.45 mTorr en cours de dépôts.

A 700 nm, les indices optiques des couches déposées sont d'environ : 1.9-2.1 pour le TiO_2 et 1.43 pour le SiO_2 .

2.2.3 Suivi *in-situ*

Le réacteur est équipé d'un ellipsomètre. Il permet le contrôle *in-situ* de l'évolution de l'épaisseur optique d'une couche en cours de dépôt. On détaille dans la partie § 4.2 le principe de l'ellipsométrie. On observe l'évolution de l'état de polarisation d'une onde réfléchi sur l'échantillon. Nous dirons simplement ici que l'évolution de l'état de polarisation est exprimée par deux paramètres Δ et Ψ . **Le couple (Δ, Ψ) est défini par l'épaisseur et l'indice optique complexe $\underline{n}$ de la couche.** Si on suppose que $\underline{n}$ est constant, l'évolution de l'épaisseur se traduit par une trajectoire $\Delta=f(\Psi)$. Le suivi d'une trajectoire se fait à longueur d'onde fixe. Pour anticiper l'arrêt du dépôt à l'épaisseur désirée, on calcule un ensemble de trajectoires. Chaque trajectoire correspond à un indice optique pour la couche. On choisit des indices dans une gamme traditionnellement constatée pour la couche diélectrique. On compare pendant le dépôt la trajectoire expérimentale aux trajectoires théoriques.

Lors du dépôt de plusieurs couches, il est nécessaire de caractériser les couches précédemment déposées pour calculer la trajectoire d'une nouvelle couche. L'imprécision sur la caractérisation des couches antérieures biaise le calcul des trajectoires d'une nouvelle couche. On ne réalise donc pas la mesure de contrôle *in situ* directement sur l'échantillon, mais sur un échantillon témoin que l'on peut changer. Le témoin est remplacé environ toutes les deux couches. C'est un substrat de silicium. Il est situé au milieu du porte échantillon. Les échantillons sont placés autour de lui. De plus, nous avons utilisé la méthode AWE (*Adapted wavelength ellipsometry*) [39, 40, 41]. Cette méthode consiste à choisir, si c'est possible, une longueur d'onde de suivi λ_s en fonction de l'épaisseur optique à déposer pour que la trajectoire $\Delta=f(\Psi)$ décrive une boucle fermée quelque soit les couches antérieures. Ainsi, on élimine le problème lié aux couches antérieures. λ_s est inférieur au double de l'épaisseur optique.

2.2.4 Concentration de contraintes

Le dépôt successif de couches entraîne une concentration de contraintes mécaniques dans l'empilement. Une concentration de contraintes trop élevée se relaxe par formation de fissures, entraînant l'éclatement de la structure. Pour l'éviter, on effectue un recuit *in-situ* à 200 degrés durant ~ 12 H toutes les 4 couches. Ce recuit permet de réduire les contraintes dans l'empilement. Les contraintes ne sont toutefois pas entièrement éliminées. Pour des couches d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres, le nombre de couches que l'on peut déposer est limité à une douzaine. Cette limite est importante lors de la fabrication de structures multi-couches, tel que les miroirs de Bragg, dont les propriétés sont améliorées par un nombre croissant de couches.

Chapitre 3

Formalismes et outils numériques

Nous présentons dans cette partie les différentes méthodes permettant de calculer le champ électro-magnétique dans une structure dont au moins une dimension est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Avec une géométrie appropriée, il est possible de confiner la lumière dans la structure selon les directions de petites dimensions. Dans le cadre de ce travail, on a utilisé des outils numériques permettant d'évaluer le confinement de la lumière par une structure présentant 1, 2 ou 3 directions de confinement.

Pour un milieu stratifié, dans lequel il n'y aura qu'une direction de confinement, il est possible de décrire très simplement la propagation de la lumière à partir de matrices. En se basant sur ce formalisme, nous avons écrit un ensemble de programmes permettant de calculer le champ dans un milieu stratifié quelconque.

Pour des structures présentant plus d'une direction de confinement, il est nécessaire de directement résoudre les équations de propagation du champ électro-magnétique. Pour cela, nous avons utilisé un programme du *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) qui est en utilisation libre.

Dans ce chapitre, nous présentons la théorie et les outils numériques liés à ces deux approches.

3.1 Structure 1D : milieu stratifié

3.1.1 Continuité du champ et coefficients de Fresnel

Le formalisme utilisé pour la modélisation d'un milieu stratifié repose sur la représentation des champs par des **ondes planes monochromatiques**. On considère tout d'abord une interface séparant deux milieux homogènes (0 et 1), semi-infinis, d'indices complexes respectifs $\underline{n}_0 = n_0 - ik_0$ et $\underline{n}_1 = n_1 - ik_1$. n et k sont nommés indice de réfraction et indice d'extinction. Le plan contenant l'axe de propagation de l'onde plane et la normale à l'interface est nommé plan d'incidence. Le vecteur champ électrique $\vec{E}$ est décomposé en deux composantes $\vec{E}^p$ et $\vec{E}^s$ correspondant aux parties respectives de $\vec{E}$ contenues dans le plan d'incidence et perpendiculaire au plan d'incidence. Les composantes $(\vec{E}_i^p, \vec{E}_i^s)$ d'un champ électrique incident sont partiellement

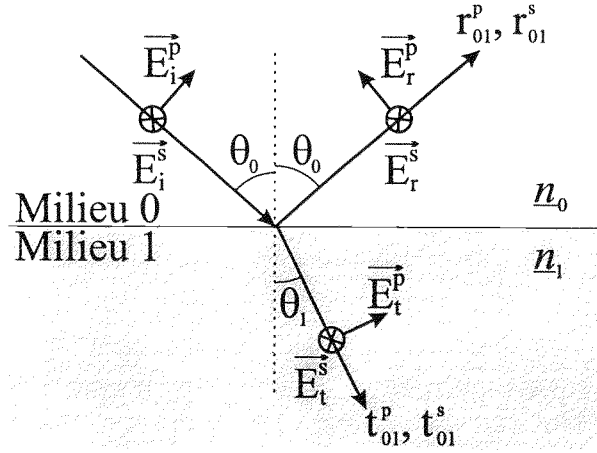


FIG. 3.1 – Réflexion d'une onde plane sur une interface et description des notations utilisées.

réfléchies en un champ électrique de composantes $(\vec{E}_r^p, \vec{E}_r^s)$, et partiellement transmises en un champ électrique de composantes $(\vec{E}_t^p, \vec{E}_t^s)$. En considérant qu'il n'y a ni charge, ni courant de surface à l'interface entre les deux milieux, la continuité des champs déduite des équations de Maxwell permet d'écrire les coefficients de Fresnel complexes de réflexion et de transmission [42] :

$$r_{01}^p \hat{=} \frac{E_r^p}{E_i^p} = \frac{\underline{n}_1 \cos(\theta_0) - \underline{n}_0 \cos(\theta_1)}{\underline{n}_1 \cos(\theta_0) + \underline{n}_0 \cos(\theta_1)} \quad (3.1)$$

$$r_{01}^s \hat{=} \frac{E_r^s}{E_i^s} = \frac{\underline{n}_0 \cos(\theta_0) - \underline{n}_1 \cos(\theta_1)}{\underline{n}_0 \cos(\theta_0) + \underline{n}_1 \cos(\theta_1)} \quad (3.2)$$

$$t_{01}^p \hat{=} \frac{E_t^p}{E_i^p} = \frac{2\underline{n}_0 \cos(\theta_0)}{\underline{n}_1 \cos(\theta_0) + \underline{n}_0 \cos(\theta_1)} \quad (3.3)$$

$$t_{01}^s \hat{=} \frac{E_t^s}{E_i^s} = \frac{2\underline{n}_0 \cos(\theta_0)}{\underline{n}_0 \cos(\theta_0) + \underline{n}_1 \cos(\theta_1)} \quad (3.4)$$

ainsi que la loi de Snell Descartes :

$$\underline{n}_0 \sin(\theta_0) = \underline{n}_1 \sin(\theta_1) \quad (3.5)$$

L'indice "01" indique le sens de passage, du milieu 0 au milieu 1. Indistinctement pour les champs polarisés p ou s ($X=p$ ou $X=s$), en inversant les deux milieux, on remarque que :

$$r_{01}^X = -r_{10}^X \quad (3.6)$$

$$t_{01}^X \underline{n}_1 \cos(\theta_1) = t_{10}^X \underline{n}_0 \cos(\theta_0) \quad (3.7)$$

$$1 = -r_{01}^X r_{10}^X + t_{01}^X t_{10}^X \quad (3.8)$$

À incidence normale ($\theta_0 = \theta_1 = 0$), il n'y a plus de distinctions entre les ondes polarisées s ou p puisque le plan d'incidence n'est plus défini. La convention d'orientation choisie pour l'onde polarisée p n'est plus valide. En effet, les vecteurs $\vec{E}_r^p$ et $\vec{E}_i^p$ sont alors opposés. L'expression du coefficient de réflexion à incidence normale est $r_{01}(\theta = 0) = r_{01}^s(\theta = 0) = -r_{01}^p(\theta = 0)$.

3.1.2 Approche matricielle

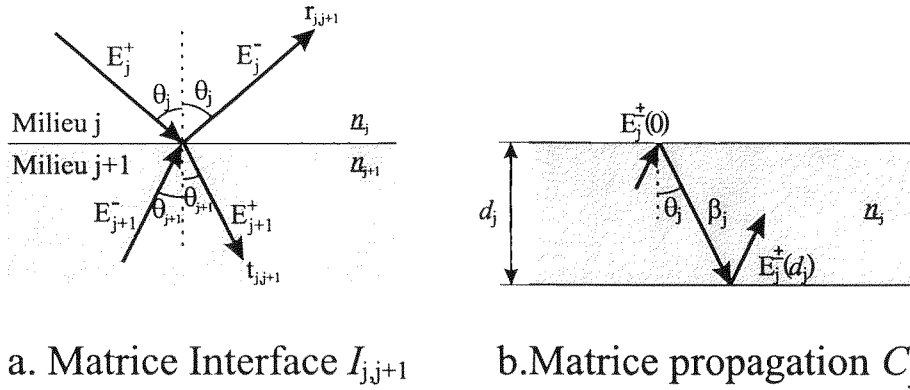


FIG. 3.2 – Notations utilisées pour la définition des matrices interfaces $I_{j,j+1}$ et propagation C_j .

À partir des coefficients de Fresnel, on peut décrire la propagation d'une onde $\vec{E}$ dans un système multicouches par un formalisme matriciel [42].

L'expression des matrices étant identique quelle que soit la polarisation p ou s du champ, on ne rajoutera pas d'indice pour indiquer la polarisation. Les matrices relient les couples d'amplitudes de champs électriques (E_j^+, E_j^-) se propageant dans les couches homogènes d'indice n_j , d'épaisseur d_j selon une direction θ_j . Les indices $\pm$ indiquent le sens de propagation associé à une même direction θ_j . Deux matrices sont nécessaires pour décrire la propagation d'un couple (E^+, E^-) dans un milieu stratifié :

1. Une matrice de passage reliant les couples (E_j^+, E_j^-) et (E_{j+1}^+, E_{j+1}^-) à une interface entre les couches j et $j + 1$. Elle est nommée matrice interface $I_{j,j+1}$.
2. Une matrice décrivant la propagation dans une couche j d'épaisseur d_j . Cette matrice de propagation C_j relie les couples $(E_j^+, E_j^-)(x = 0)$ et $(E_j^+, E_j^-)(x = d_j)$

En utilisant les notations définies dans la Fig. 3.2, les expressions de $I_{j,j+1}$ et C_j sont :

$$\begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = \mathbf{I}_{j,j+1} \begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{j,j+1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{j,j+1} \\ r_{j,j+1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

$$\begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} (0) = \mathbf{C}_j \begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} (d_j) = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\beta_j}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\beta_j}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} (d_j) \quad (3.10)$$

Les coefficients de Fresnel $r_{j,j+1}$ et $t_{j,j+1}$ correspondant au passage du milieu j à un milieu $j + 1$. Ils sont donc définis par $r_{j,j+1} = \frac{E_j^-}{E_j^+}$ et $t_{j,j+1} = \frac{E_{j+1}^+}{E_j^+}$. Les directions θ_j et θ_{j+1} sont reliées par la loi de Snell Descartes. β_j correspond au déphasage entre les faisceaux successivement réfléchis dans une lame pour une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ :

$$\beta_j = \frac{4\pi}{\lambda} d_j n_j \cos(\theta_j) \quad (3.11)$$

Si on prend un milieu stratifié composé de M couches finies déposées sur un substrat $M + 1$, l'expression du champ incident E_0^+ et du champ réfléchi E_0^- contenus dans le milieu ambiant 0 s'écrira :

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} (0) = \overbrace{\mathbf{I}_{01} \mathbf{C}_1 \mathbf{I}_{12} \mathbf{C}_2 \mathbf{I}_{23} \dots \mathbf{C}_M}^{\mathbf{S}} \begin{pmatrix} E_M^+ \\ E_M^- \end{pmatrix} (d_M) \quad (3.12)$$

Conditions aux limites

Pour calculer le coefficient de réflexion $r = \frac{E_0^-}{E_0^+}$, il faut imposer une condition aux limites sur le substrat. Les deux cas les plus simples sont :

1^{er} cas : Le substrat constitue un miroir parfait donc $E_M^+ = \varsigma E_M^-$ avec $\varsigma = +1$ pour le champ polarisé p et $\varsigma = -1$ pour le champ polarisé s . On retrouve ces deux cas à partir des équations Equ. 3.1 et Equ. 3.2 en posant $\underline{n}_M \ll \underline{n}_{M+1}$. Dans notre modélisation, l'indice correspondant aux matériaux constituant le miroir parfait est pris égal à $\underline{n}_{M+1} = 1 - i\infty$.

2^{ième} cas : Le substrat est considéré semi-infini. Aucune onde plane ne peut provenir du substrat, ce qui se traduit par $E_{M+1}^- = 0$, donc :

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} (0) = \overbrace{\mathbf{S} \mathbf{I}_{M,M+1}}^{\mathbf{S}^*} \begin{pmatrix} E_{M+1}^+ \\ 0 \end{pmatrix} (0) \quad (3.13)$$

Les coefficients de réflexion et de transmission valent alors respectivement :

1^{er} cas :

$$r = \frac{S_{21}^* + \varsigma S_{22}^*}{S_{11}^* + \varsigma S_{12}^*} \text{ et } t = 0 \text{ avec } \varsigma = \begin{cases} 1 & \rightarrow \text{polarisation } p \\ -1 & \rightarrow \text{polarisation } s \end{cases} \quad (3.14)$$

2^{ième} cas :

$$r = \frac{S_{21}^*}{S_{11}^*} \text{ et } t = 1/S_{11}^* \quad (3.15)$$

Le cas 1 sera rediscuté dans la partie traitant des miroirs de Bragg. On voit déjà que le couple d'équations Equ. 3.14 mène à $\|r\| = 1$ si les matériaux constituant le milieu stratifié ne présentent pas d'absorption.

Ce formalisme permet de calculer les coefficients de transmission et de réflexion d'un milieu stratifié en effectuant un simple produit de matrice.

Angle Critique

Les angles dans les équations présentées peuvent être complexes. Les angles critiques aux interfaces (angle de réfraction maximal) sont pris en compte. Pour deux matériaux diélectriques d'indice n_0 et n_1 avec $n_0 > n_1$, on peut définir un angle critique lors du passage d'une onde de 0 vers 1. Cet angle correspond à l'angle d'incidence au dessus duquel l'onde est totalement réfléchie, donc que le coefficient de réflexion r_{01}^X ($X=p$ ou s) est égal

à 1 en norme. Sa valeur est déduite de Snell Descartes (Eqn. 3.5) en posant $\theta_1 = \pi/2$:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \text{ avec } n_0 \geq n_1 \quad (3.16)$$

Si l'on calcule avec Snell Descartes l'angle θ_1 correspondant à un angle $\theta_0 > \theta_c$, θ_1 sera de la forme $\frac{\pi}{2} + iy$ avec $y \in \mathbb{R}$. Le cosinus d'un tel angle étant purement imaginaire, on retrouve bien avec Eqn. 3.1 et 3.2 que $\|r_{01}^X(\theta_0 > \theta_c)\| = 1$. De plus, en calculant avec Eqn. 3.11 le déphasage β_1 de l'onde transmise dans le milieu 1, on voit que β_1 est purement imaginaire, et correspond donc à une onde évanescence.

3.1.3 Intensité et Énergie

Le triplet $(\vec{E}, \vec{B}, \vec{k})$ associé à une onde plane dans un milieu isotrope est direct. $\vec{k}$ représente le vecteur d'onde. On dit également que le champ est transverse. Le vecteur de Poynting $\vec{S} = \frac{4\pi}{c} \vec{E} \wedge \vec{B}$ est colinéaire à $\vec{k}$. L'énergie se propage selon le vecteur d'onde et la seule connaissance du champ électrique (ou du champ magnétique) donne l'information sur la propagation de l'énergie. L'**intensité énergétique** vaut alors $\frac{1}{2}(\vec{E} \vec{E}^*)^2$. Le facteur 1/2 apparaît car l'intensité énergétique est une valeur moyennée dans le temps. On ne s'intéresse souvent qu'à des valeurs relatives, on confondra alors l'**intensité énergétique** avec le carré de l'amplitude du champ. Exprimer avec les notations introduites pour les matrices, l'intensité I_X pour une polarisation X ($X = p, s$) vaut :

$$I_X = \frac{1}{2} \|E_X^+ + E_X^-\|^2 \quad (3.17)$$

On note T_{0M}^X et R_{0M}^X les coefficients de transmission et réflexion, en intensité, pour une structure dont les milieux aux extrema sont indexés 0 et M. La conservation de l'énergie se traduit, pour une structure sans absorption, par $T_{0M}^X + R_{0M}^X = 1$. On veut relier T_{0M}^X et R_{0M}^X au coefficient r_{0M}^X et t_{0M}^X caractérisant une structure :

$$R_{0M}^X = \|r_{0M}^X\|^2 \quad (3.18)$$

$$T_{0M}^X = \|t_{0M}^X\|^2 \frac{n_M \cos(\theta_M)}{n_0 \cos(\theta_0)} \quad (3.19)$$

Les milieux 0 et M sont sans absorption. Pour comparer les intensités dans les milieux 0 et M, donc calculer le coefficient de transmission, il faut tenir compte de la modification du flux. Le ratio $\frac{n_M}{n_0}$ dans Equ. 3.19 prend en

compte la variation de vitesse de propagation de l'onde entre les deux milieux. Le ratio $\frac{\cos(\theta_M)}{\cos(\theta_0)}$ prend en compte la modification de la surface élémentaire dans le plan d'onde de chaque milieu. On peut avoir $\|t_{0M}^X\| > 1$, mais T_{0M}^X sera toujours inférieur à 1. Les deux relations peuvent être facilement retrouvées à partir de Equ. 3.6-3.7-3.8.

Pour un champ $\vec{E} = \sqrt{\alpha_s}\vec{E}_s + \sqrt{\alpha_p}\vec{E}_p$, les coefficients de réflexion en énergie R_{0M} et de transmission en énergie T_{0M} valent :

$$R_{0M} = \alpha_s R_{0M}^s + \alpha_p R_{0M}^p \quad (3.20)$$

$$T_{0M} = \alpha_s T_{0M}^s + \alpha_p T_{0M}^p \quad (3.21)$$

Un émetteur isotrope se traduit par $\alpha_s = \alpha_p = 0.5$.

3.1.4 Programmation

Nous avons écrit un ensemble de programmes basés sur le calcul des coefficients de Fresnel d'un empilement de couches quelconque. Il est possible de modéliser :

- Les propriétés des miroirs de Bragg.
- Les cavités planes.
- Les mesures de spectroscopie d'ellipsométrie.

Les programmes sont écrits sous Matlab, orientés objets. Les programmes ont été testés dans des cas simples, tel que le calcul des modes d'une cavité parfaite ou les coefficients de réflexion et de transmission d'une lame. Pour les structures plus complexes, nous avons contrôlé nos calculs avec le logiciel commercial Mac-Leod.

3.2 Structure 2D-3D : les cristaux photoniques

On appelle cristal photonique une structure dont la constante diélectrique $\varepsilon(\vec{r})$ est périodique selon 1, 2 ou 3 dimensions de l'espace ($\vec{r}$). Ainsi, on peut considérer qu'un miroir de Bragg, composé d'une alternance de couches, est un cristal photonique à une dimension. La figure Fig. 3.3 montre quelques exemples de cristaux photoniques.

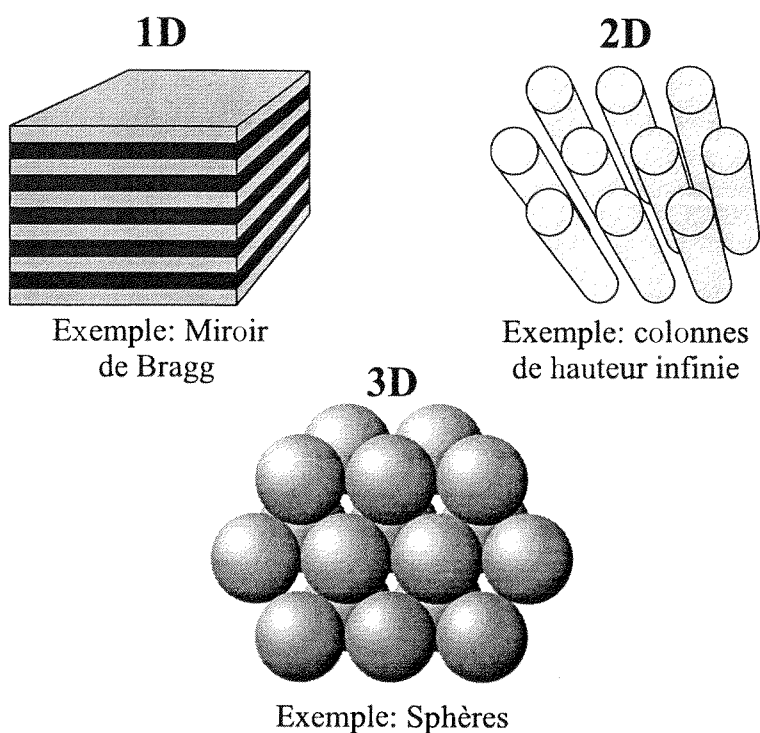


FIG. 3.3 – Exemples de cristaux photoniques.

Nous avons montré dans le paragraphe précédent qu'il était aisé de calculer le champ dans un milieu stratifié à partir d'un formalisme matriciel. Le calcul du champ dans un cristal photonique ayant une périodicité selon deux ou trois dimensions n'est pas aussi simple car les interfaces entre les milieux ne sont plus planes. Pour résoudre ce type de problème, nous avons utilisé un logiciel diffusé par le *Massachusetts Institute of Technology* (MIT). Nous allons faire une brève description de la méthode qu'il utilise.

3.2.1 Principe de calcul : *ab-initio*

On souhaite calculer les composantes spatiales du champ électro-magnétique dans une structure de constante diélectrique $\varepsilon(\vec{r})$. La méthode la plus simple consiste à d'abord calculer la composante spatiale du champ magnétique $\vec{H}(\vec{r})$, puis d'en déduire la composante spatiale du champ électrique $\vec{E}(\vec{r})$ avec l'une des équations de Maxwell. Pour calculer $\vec{H}(\vec{r})$, on résout l'équation dérivée des équations de Maxwell pour un milieu sans charge ni courant [43] :

$$\Theta \vec{H}(\vec{r}) = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (3.22)$$

avec

$$\Theta = \vec{\text{rot}} \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \vec{\text{rot}}(\bullet) \right) \quad (3.23)$$

c est la vitesse de la lumière. ω correspond à la pulsation du champ $(\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r})e^{i\omega t})$.

L'équation Equ. 3.22 est une équation aux valeurs propres dont les vecteurs propres sont des champs $\vec{H}(\vec{r})$, associés à la valeur propre $(\frac{\omega}{c})^2$.

Pour un milieu de constante diélectrique $\varepsilon(\vec{r})$ tel que $\vec{a}^*$ soit un vecteur du réseau réciproque, les solutions générales de Equ. 3.22 s'écrivent :

$$\vec{H}_{\vec{k}, \omega}(\vec{r}) = \sum_{\vec{a}^*} h_{\vec{a}^*} \exp \left(i(\vec{k} + \vec{a}^*) \vec{r} \right) \vec{e}_x \quad (3.24)$$

$\vec{e}_x$ correspond à la polarisation de chacune des ondes planes.

Ce problème est résolu avec une méthode variationnelle [43, 44]. Les hypothèses de calcul sont :

- $\varepsilon(\vec{r})$ est indépendante de ω .
- Les milieux sont non absorbants : $\varepsilon(\vec{r})$ est réel.
- Le champ est transverse : $\vec{e}_x \cdot (\vec{k} + \vec{a}^*) = 0$.

Pour chaque pulsation ω , on cherche l'ensemble des vecteur d'onde $\vec{k}$, correspondant aux modes tel que le champ $\vec{H}_{\vec{k}, \omega}$ se propage dans la structure. Le résultat se traduit sous la forme d'une structure de bande $\omega_n(\vec{k})$. n correspond au numéro de la bande. $\varepsilon(\vec{r})$ étant périodique, on peut définir des zones de Brillouin. De manière classique, la structure de bande dans la première zone de Brillouin est suffisante pour décrire $\omega_n(\vec{k})$ dans l'espace réciproque.

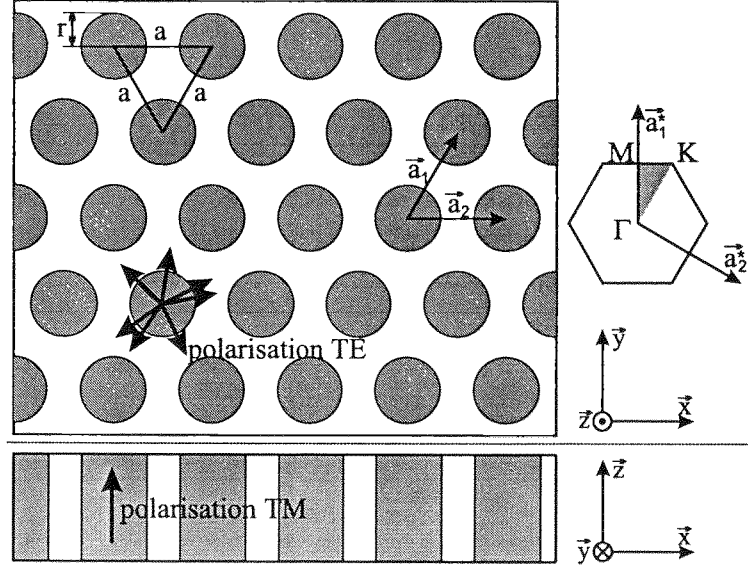


FIG. 3.4 – Schéma d'un cristal photonique 2D avec une maille triangulaire de paramètre a . $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ correspondent aux vecteurs primitifs de la structure périodique. $\vec{a}_1^*$ et $\vec{a}_2^*$ correspondent à leurs vecteurs réciproques. Les parties grisées peuvent correspondre à des trous ou à des piliers. Les figures du haut et du bas correspondent à deux coupes différentes de la structure. A droite, on a représenté la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque. Les vecteurs correspondent aux polarisations du champ électrique dans les deux modes TE et TM.

3.2.2 Présentation des résultats pour une structure 2D

La Fig. 3.4 montre un cristal 2D de maille triangulaire. Par la suite, le terme *plan* fait référence au plan(xy) contenant la maille du cristal. Pour n'importe quel cristal photonique 2D, on définit deux polarisations pour le champ :

1. Transverse électrique (TE) : Le champ magnétique est perpendiculaire au plan ($\vec{B} = B\vec{z}$), et le champ électrique est contenu dans le plan ($\vec{E} \cdot \vec{z} = 0$).
2. Transverse magnétique (TM) : Le champ électrique est perpendiculaire au plan ($\vec{E} = E\vec{z}$), et le champ magnétique est contenu dans le plan ($\vec{B} \cdot \vec{z} = 0$).

Ces définitions peuvent malheureusement prêter à confusion avec les définitions de TE et TM utilisées pour les milieux stratifiés. Dans le cas des milieux stratifiés, on préférera utiliser les notations polarisation *s* et polarisation *p*.

La structure de bande est tracée en fonction de la projection de $\vec{k}$ dans le plan (xy) : $\vec{k}_{\parallel}$ (le plan (xy) est son propre plan réciproque). Pour un cristal photonique 2D, la projection de $\vec{k}$ selon la verticale ($\vec{k}_z$) est nulle car on ne considère que la lumière se propageant dans le plan de la structure. On présente dans la figure Fig. 3.5 un exemple de structure de bande correspondant au cristal de la Fig. 3.4 . Les colonnes ont une constante diélectrique de 2.9 et sont dans un milieu de constante diélectrique 1. Le rapport $\frac{r}{a}$ caractérisant la géométrie de la structure vaut 0.3.

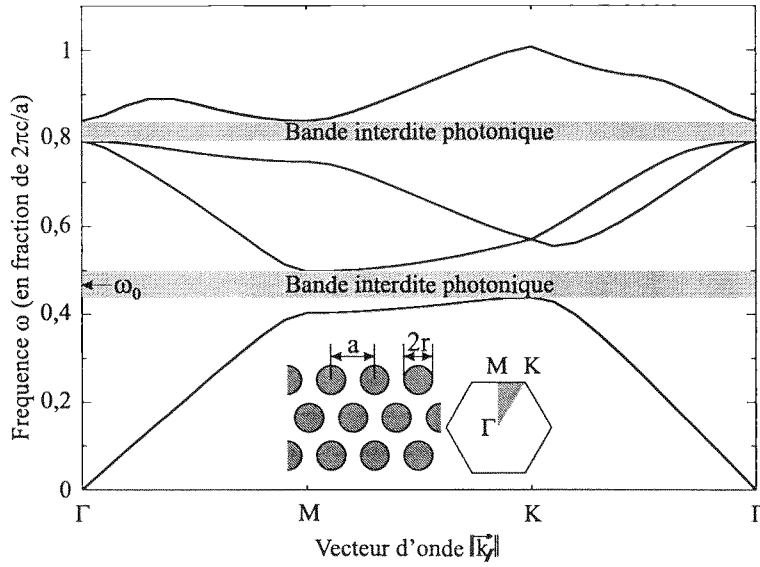


FIG. 3.5 – Structure de Bande pour le mode TM.

Les deux bandes interdites photoniques correspondent aux pulsations pour lesquelles le champ ne peut pas se propager dans la structure. L'axe des ordonnées correspond au rapport $\frac{\omega a}{2\pi c}$. La pulsation et le paramètre de maille sont couplés. Si on disposait de matériaux de dispersion nulle (pour ε), en modifiant le paramètre de maille, on pourrait centrer la bande interdite photonique (BIP) sur n'importe quelle pulsation ω_0 .

Le problème est toutefois posé dans le sens inverse : On souhaite savoir si il est possible d'avoir une BIP pour une pulsation ω_0 . La pulsation fixe la valeur des constantes diélectriques : $\varepsilon_0(r)$. On calcul alors la structure de bande correspondant à $\varepsilon_0(r)$. Elle peut présenter (ou ne pas) un ensemble de BIP centrées sur des valeurs $\frac{\omega_0 a_{n,\varepsilon_0}}{2\pi c}$. Dans la Fig. 3.5, on peut voir deux BIP. Ces valeurs définissent donc un ensemble de a_{n,ε_0} pour lesquelles une BIP est possible pour la pulsation ω_0 dans une structure de constante diélectrique $\varepsilon_0(r)$. Une fois le paramètre de maille fixé, la structure de bande n'est valable

que pour la gamme $\Delta\omega$ de pulsation ω tel que $\varepsilon(r, \omega)$ soit proche de $\varepsilon_0(r)$. $\Delta\omega$ est d'autant plus grande que les constantes diélectriques ont une dispersion faible autour de ω_0 .

Chapitre 4

Techniques de caractérisations

Nous allons dans ce chapitre nous attacher à décrire les différentes techniques de caractérisation utilisées. Nous avons réalisé :

1. La mesure de propriétés optiques actives (§ 4.1) : Spectroscopie de photoluminescence (PL), distribution angulaire de photoluminescence et photoluminescence résolue en temps.
2. La mesure de propriétés optiques passives :
 - Mesure des indices optiques par spectroscopie d'ellipsométrie (§ 4.2).
 - Mesure de la réflectivité et du coefficient de Transmission de couche de nc-Si (§ 4.3). La spectroscopie de transmission est résolue en angle.
3. De l'imagerie de champ proche (§ 4.4) avec un microscope à force atomique (AFM).

4.1 Photoluminescence

4.1.1 Définition

Nous allons nous intéresser à l'émission de luminescence de matériaux semi-conducteurs. La luminescence est un processus de relaxation par émission de photon qui fait suite à une excitation. Dans le cas de la photoluminescence, l'excitation ou l'apport d'énergie initial se fait sous forme lumineuse. Le processus de luminescence s'effectue en trois étapes schématisées sur la Fig 4.1 :

1. L'absorption d'un photon énergétique et création une paire électron/trou (e^-/h). Une paire e^-/h en interaction coulombienne est nommée exciton.
2. La phase de thermalisation. L'électron et le trou se thermalisent pour se positionner dans les extrema respectifs des bandes de conduction et de valence. On néglige ici l'énergie de liaison de l'exciton.
3. La recombinaison, dite radiative, de l'exciton avec émission d'un photon. Son énergie est égale à l'énergie de la bande interdite électronique (éventuellement à l'énergie de phonons près).

Si le gap électronique est direct, la recombinaison ne fait intervenir que la paire électron/trou. On néglige la quantité de mouvement du photon. Si le gap est indirect, la loi de conservation de la quantité de mouvement impose l'intervention d'une troisième particule représentant un mode de vibration du réseau cristallin, le phonon. Ce phonon peut être émis ou absorbé. On reparlera de ce processus, dit *à trois corps*, dans la partie 5.1.4 traitant du cas des nanocristaux de silicium.

Le processus de recombinaison de la paire électron/trou par émission de photon, dit radiatif, peut être concurrencé par des processus de recombinaison sans émission de photon, dits non radiatifs. La recombinaison non radiative fait généralement intervenir un état dans le gap généré, par exemple, par un défaut du cristal ou un état de surface. On nomme rendement quantique de photoluminescence le ratio η_{PL} entre le nombre de photons absorbés et le nombre de photons émis. Nous allons brièvement introduire ces notions qui seront rediscutées de manière plus précise dans le chapitre consacré aux nanocristaux de silicium § 5.

Soit n le nombre de paire électron/trou créé à un instant t_0 . La probabilité d'émission par unité de temps vaut :

$$W = -\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} = \frac{1}{\tau} \quad (4.1)$$

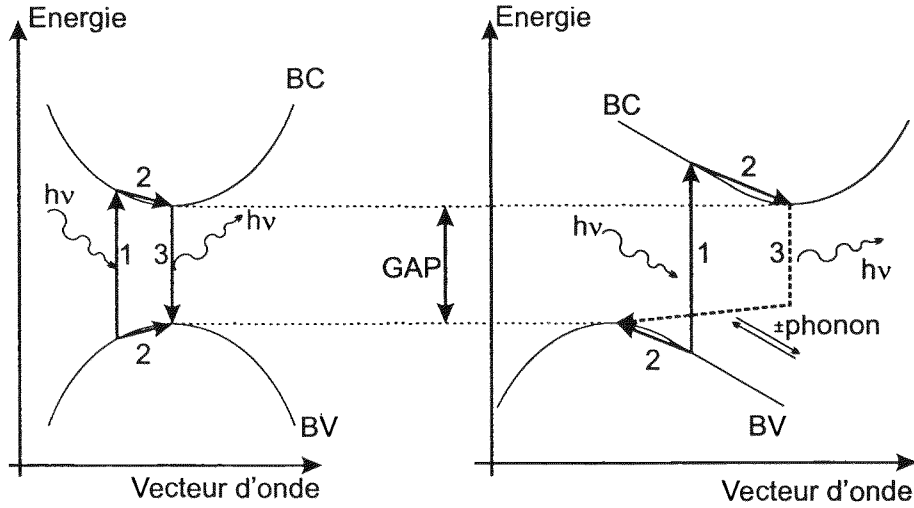


FIG. 4.1 – Schéma simplifié montrant les trois phases du processus de photoluminescence. 1 absorption d'un photon ($h\nu$) et création d'une paire électron/trou en interaction (exciton). 2 thermalisation. 3 recombinaison et émission d'un photon. Les volets gauche et droit montrent respectivement le cas d'une bande interdite(ou gap) direct et indirect. BV indique la bande de valence et BC la bande de conduction. La flèche pour la recombinaison dans le cas du gap indirect est en pointillés, le phonon pouvant être absorbé ou émis.

On suppose W constant. W est également nommé taux de recombinaison spontanée. Il est égal à l'inverse du temps de vie τ . On peut séparer les recombinaisons radiatives (émission d'un photon) et non radiatives. Les processus radiatifs (indexés rad) et non radiatif (indexé $Nrad$) sont physiquement indépendants, donc statistiquement indépendants. Par définition :

$$W = -\frac{1}{n} \left(\frac{dn_{rad}}{dt} + \frac{dn_{Nrad}}{dt} \right) \quad (4.2)$$

$$= W_{rad} + W_{Nrad} \quad (4.3)$$

$$= \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Nrad}} \quad (4.4)$$

Le rendement quantique de PL η_{PL} s'écrit

$$\eta_{PL} = \frac{W_{rad}}{W_{rad} + W_{Nrad}} \quad (4.5)$$

Nous verrons que dans le cas des nanocristaux de silicium, cette approche permet de décrire la compétition au sein d'un nanocristal, mais elle est trop simpliste pour décrire le comportement d'une assemblée de nanocristaux.

On décrira dans § 5 les processus radiatifs et non radiatifs. Des mesures de temps de vie de photoluminescence ont été réalisées avec l'aide d'Olivier Guillois au *Service des Photons Atomes et Molécules*(SPAM) au CEA saclay, dans l'équipe de Cécile Reynaud. Nous décrirons brièvement l'expérience du SPAM. L'expérience de PL que nous allons présenter ci-dessous est celle utilisée au LEOM pour la gamme de longueur d'onde du visible. Elle ne permet pas la mesure des temps de vie.

4.1.2 Montage

La fig. 4.2 montre les trois parties du banc de photoluminescence, l'excitation, le porte échantillon et la détection. Le tout est placé dans une chambre noire.

Excitation

La source est une lampe OSRAM à vapeur de mercure, à arc court, d'une puissance de 100 W. Un système optique permet le couplage à une fibre en silice fondue. A la sortie de la fibre, deux filtres sont utilisés :

- Un filtre passe bande (U340, Edmund Scientific).
- Un filtre silice fondue colorée (Schott BG39).

Le BG39 permet de réduire le pic de transmission secondaire à 715 nm ($T=3\%$, largeur à mi hauteur=20 nm) du U340. La transmission du couple de filtres ainsi que l'enveloppe spectrale du faisceau d'excitation en résultant sont présentés dans la figure 4.3. L'excitation est caractérisée de la sorte :

- Une extension spectrale allant de 330 nm à 380 nm.
- 65% de l'intensité est concentrée dans la gamme 360 nm-380 nm.

Deux lentilles convergentes en silice fondue, L1 et L2, permettent de focaliser le faisceau d'excitation sur l'échantillon. La première lentille a une focale de 15 mm. La sortie de la fibre est placée au foyer objet f_1 de L1. La lentille L2 a une focale de 152 mm (Coherent 3 46858 000). Les lentilles ont des diamètres de 38.1 mm. On place l'échantillon au foyer image f'_2 de L2. Les lentilles ainsi que les filtres sont montés sur un rail avec un système 5 axes (3 en translation et 2 en rotation). Ce système permet de régler à volonté l'orientation de l'excitation par rapport au porte échantillon. La partie grisée dans la Fig. 4.2 indique la partie mobile du montage.

Détection

La détection est composée d'une partie optique et d'une partie électronique. La partie optique est composée d'une lentille (L3), d'une fibre et d'un filtre

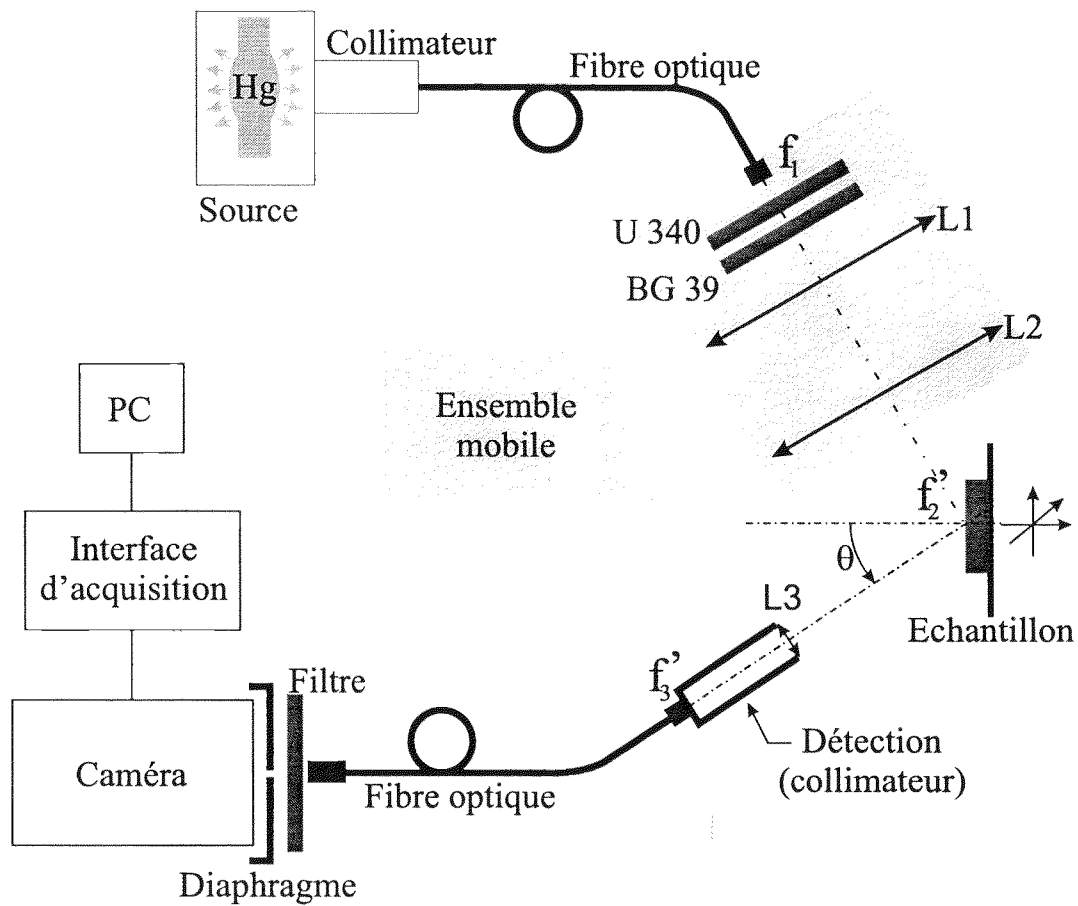


FIG. 4.2 – Schéma du banc de photoluminescence.

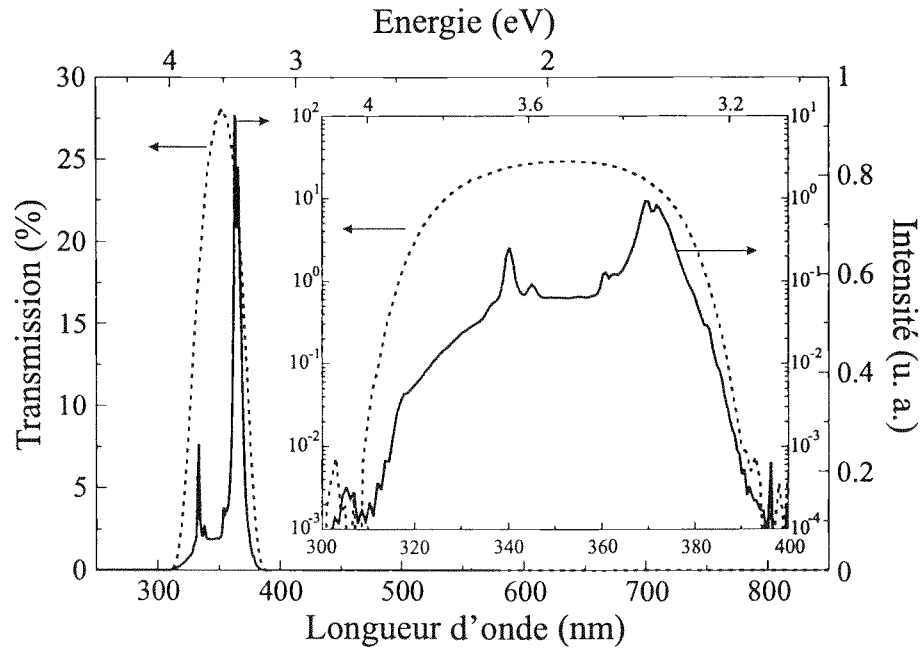


FIG. 4.3 – Transmission du couple de filtre U340 et BG39 (pointillé) et enveloppe spectrale de l'excitation (continu).

passé-haut. La lentille L3 a un diamètre de 24 mm et une focal de 70 mm. La fibre est un faisceau de fibres en verre d'un diamètre total de 4.3 mm et de longueur 1 m. Elle transmet les longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 1400 nm. L'embout de la fibre est placé au foyer image f'_3 de la lentille L3. Pour un objet situé à 25 mm de la lentille L3, le demi-angle au sommet du cône d'acceptance est de 1.7 degrés. Le filtre passe-haut coupe à 400 nm. Il coupe donc l'excitation. On utilise une caméra et son contrôleur de la société Jobin-Yvon (CCD3000). La plage spectrale de détection s'étend de 153.7 nm à 822.04 nm et est composée de 1024 points équidistribués en longueur d'onde.

La caméra CCD a été étalonnée avec :

1. Un laser He-Ne : 632.8 nm
2. Les raies d'émission d'une lampe Mercure basse pression (Philips TYP 93136 E) : 365 nm, 390.6 nm, 404.6 nm, 407.8 nm, 435.8 nm, 546.1 nm, 576.9 nm et 579.0 nm.
3. Une lampe Sodium basse pression (Philips TYP 93122 E) : 589.6 nm

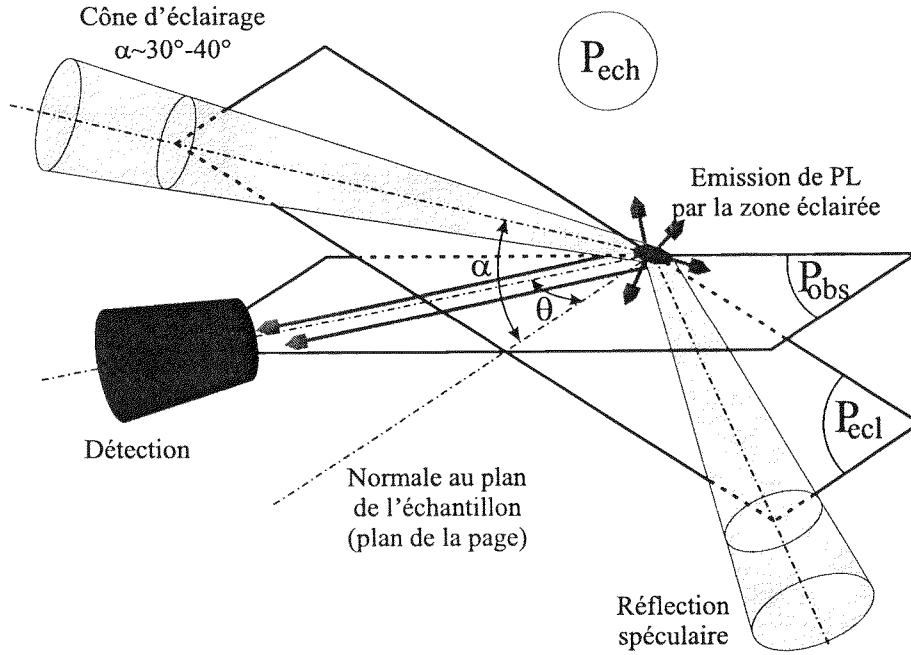


FIG. 4.4 – Schéma du montage interdisant à la réflexion spéculaire de l'éclairage d'être détectée lors du balayage en angle de la détection. Sont représentés le plan d'observation P_{obs} et le plan d'éclairage P_{ecl} . La page correspond au plan de l'échantillon P_{ech} . α correspond à l'angle d'éclairage et θ correspond à l'angle de détection.

Porte échantillon

L'échantillon est posé verticalement sur un porte-échantillon. Le plan de l'échantillon, P_{ech} représenté dans la Fig. 4.4, est donc vertical. L'échantillon est fixe. Le montage optique permet à la collection de tourner par rapport à l'échantillon dans le plan P_{obs} . La collection se trouve à 25 mm de l'échantillon. La Fig. 4.4 montre la relation géométrique entre le plan d'éclairage P_{ecl} , le plan de l'échantillon P_{ech} et le plan d'observation P_{obs} . Ce montage permet d'éliminer la réflexion spéculaire (sur l'échantillon) du faisceau d'excitation. L'angle d'excitation α est pris entre 30 degrés et 40 degrés.

4.1.3 Mesure

Information

La mesure d'un spectre de photoluminescence peut conduire à deux types d'informations :

1. La forme du spectre de photoluminescence, c'est à dire son enveloppe spectrale.
2. L'intensité de photoluminescence $I(\lambda, p_i)$ pour une longueur d'onde λ donnée et un ensemble de paramètres à définir p_i (comme l'angle de détection). On définit l'intensité de photoluminescence intégrée $I_{\text{int}}(p_i)$:

$$I_{\text{int}}(p_i) = \int_{\lambda_{\text{min}}}^{\lambda_{\text{max}}} I(\lambda, p_i) d\lambda \quad (4.6)$$

Correction

Les spectres sont obtenus par sommation au cours du temps de l'intensité captée par la CCD. Cette sommation se fait pour toutes les longueurs d'ondes simultanément. L'enveloppe spectrale mesurée est alors indépendante de l'évolution temporelle de la puissance d'excitation. Ce n'est pas le cas d'un montage utilisant un monochromateur. Avec un monochromateur, l'intensité de PL pour chaque longueur d'onde est mesurée successivement dans le temps et dépend donc de l'évolution de la puissance de la source.

Comme le montre la figure 4.5, les spectres de photoluminescence sont traités selon trois étapes :

1. Retrait du courant d'obscurité de la CCD : cadres **a** à **b**.
2. Retrait de PL du substrat et de la lumière résiduelle dans la chambre noire : cadres **b** à **c**.
3. Correction de la réponse optique de la détection : cadres **c** à **d**.

On retire tout d'abord une partie linéaire sur tout le spectre. Pour cela on soustrait au spectre une partie linéaire déduite de l'ajustement linéaire de ce même spectre entre 153,7 nm et 350 nm. Avec le filtre passe haut sur la ligne de détection, cette gamme de longueur d'onde doit normalement être à zéro. Le signal observé dans cette gamme est donc représentatif du courant d'obscurité de la CCD. On effectue également un spectre sur un substrat nu. Le signal issu de ce spectre est retranché au spectre de PL du dépôt. Les substrats en silice fondue ne présentent théoriquement pas de PL. Nous les avons utilisés pour l'étude de la PL des nc-Si. Enfin, on corrige le spectre pour tenir compte de la réponse optique de la détection.

Mesure de la réponse optique de la détection

La réponse optique de la détection a été mesurée en comparant l'émission théorique d'une lampe de tungstène 50W ("QTH short filament", référence Oriel 6332) au spectre mesuré. Cette réponse optique est montrée dans la

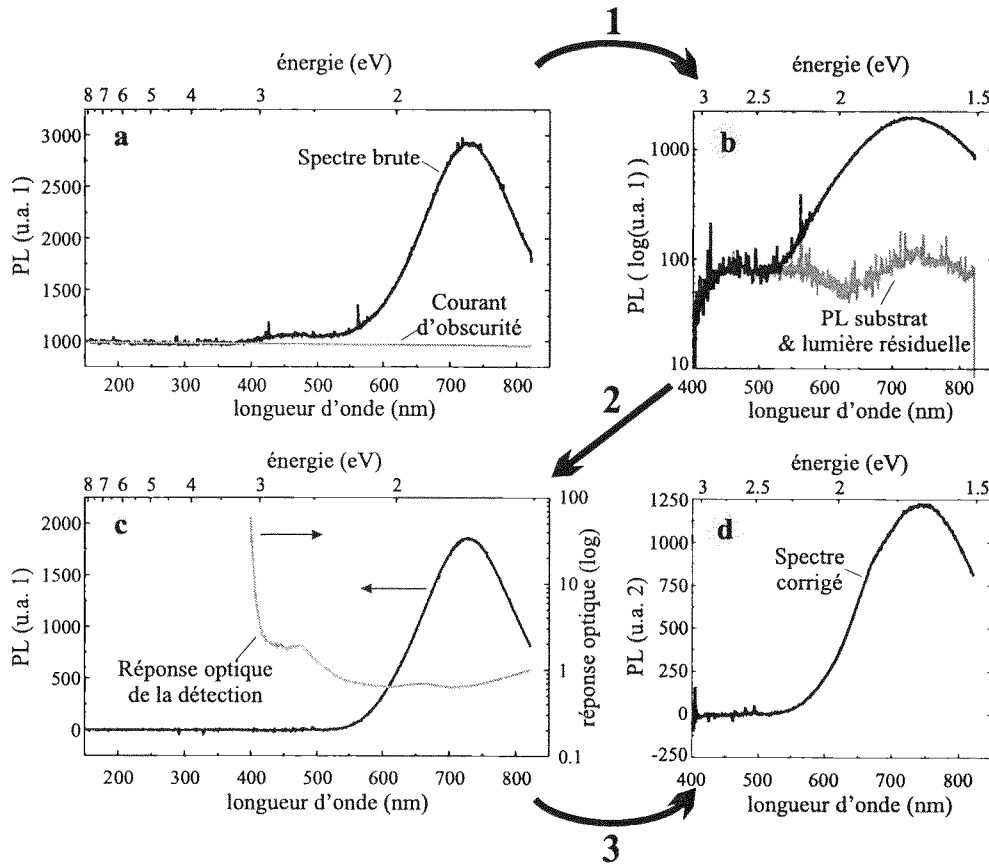


FIG. 4.5 – Corrections effectuées sur les spectres de Photoluminescence. Les spectres de PL intermédiaires sont en noir. En gris, sont représentées les courbes de corrections à soustraire (courant d'obscurité et lumière résiduelle) ou à multiplier (réponse optique).

figure Fig. 4.6. Elle prend en compte la sensibilité de l'électronique ainsi que les modifications de l'enveloppe spectrale induites par les optiques utilisées sur la ligne de détection. L'enveloppe spectrale réelle est égale au produit de la réponse optique par l'enveloppe spectrale mesurée. Un filtre passe haut avec une longueur d'onde de coupure à 400 nm étant utilisé sur la ligne de détection, la réponse optique n'a de sens qu'entre 400 nm et 822.04 nm.

Nous pouvons donc considérer que notre montage permet d'accéder précisément à l'enveloppe spectrale de PL d'un échantillon. Par contre, nous n'avons pas cherché à mesurer les rendements de PL, aussi bien quantiques qu'extérieurs. Notre réponse optique est donnée en unité arbitraire. En mesurant l'intensité intégrée de PL d'un échantillon de référence dans une configuration

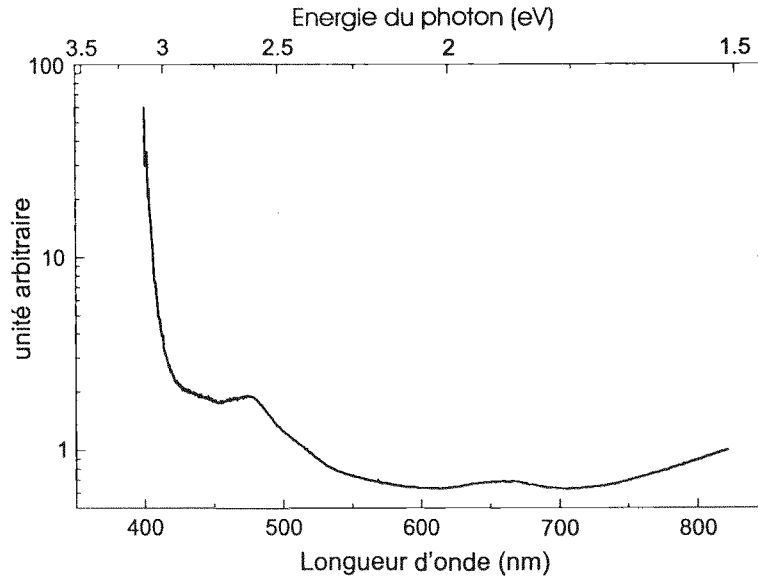


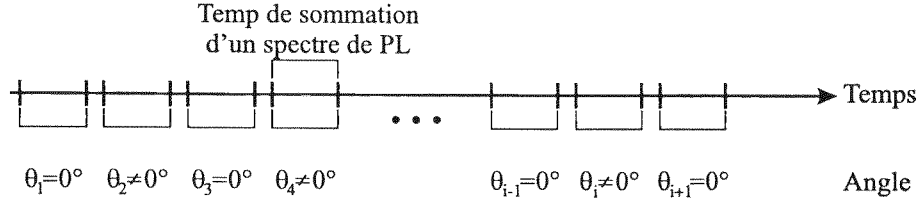
FIG. 4.6 – Réponse optique de la détection du banc de photoluminescence mesuré à partir d'une lampe de tungstène.

géométrique donnée, on peut toutefois connaître l'évolution de l'intensité émise par un échantillon en fonction de paramètres. Ces paramètres peuvent être l'angle de détection, ou une opération telle que la mise en cavité d'une couche.

Distribution angulaire de photoluminescence

Une attention particulière a été apportée à la méthode de mesure de la distribution angulaire de la photoluminescence. Nous avons déjà discuté du soin apporté à la détermination de l'enveloppe spectrale de photoluminescence. Nous allons maintenant nous intéresser au suivi de l'intensité intégrée de photoluminescence I_{int} en fonction de l'angle de détection θ .

Tout d'abord, un alignement du montage est effectué à l'aide d'un laser He-Ne avant chaque série de mesures sur un échantillon. L'angle de détection est pris par rapport à la normale à la surface des échantillons (Fig. 4.4). On montre en annexe (Annexe C) que le montage "fibre optique+collimateur" est adapté à la mesure résolue en angle de I_{int} . Le demi-angle du cône d'acceptance de ce montage est de 1,7 degrés.



Source d'excitation : dérive de l'intensité

L'incertitude sur la stabilité de la puissance d'excitation entre les différentes mesures doit être prise en compte. La puissance de la lampe a tendance à dériver au cours du temps. Pour prendre en compte ce phénomène, chaque mesure de spectre de PL pour un angle de détection différent de 0 degré est encadré par des mesures de spectre de PL selon la normale (0 degré) et sur le même échantillon (seul l'angle change). Nous supposons que le rendement de PL moyen sur la durée d'une mesure est constant au cours de la totalité de l'expérience. L'évolution de l'intensité intégrée de PL collectée selon la normale donne la dérive de la puissance de la lampe. Chaque mesure pour un angle de détection différent de la normale ($I(\theta_i, \lambda)$) est normalisée par rapport à la moyenne des intensités intégrées des spectres de PL collectées selon la normale l'encadrant :

$$\left. \begin{array}{l} I(\theta_{i-1} = 0, \lambda) \\ I(\theta_i, \lambda) \\ I(\theta_{i+1} = 0, \lambda) \end{array} \right\} \mapsto I^{\text{normalisé}}(\theta_i, \lambda) = \frac{2 * I(\theta_i, \lambda)}{I_{\text{int}}(\theta_{i-1} = 0) + I_{\text{int}}(\theta_{i+1} = 0)} \quad (4.7)$$

On définit l'intensité normalisée intégrée $I_{\text{int}}^{\text{normalisé}}$ sur une gamme de longueur d'onde $[\lambda_1, \lambda_2]$ par :

$$I_{\text{int}}^{\text{normalisée}} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I^{\text{normalisée}}(\theta_i, \lambda) d\lambda = \frac{2 * I_{\text{int}}(\theta_i)}{I_{\text{int}}(\theta_{i-1} = 0) + I_{\text{int}}(\theta_{i+1} = 0)} \quad (4.8)$$

4.1.4 Mesure de temps de vie de photoluminescence

On ne peut réaliser de mesure de décroissance de photoluminescence dans le temps avec une excitation continue. Nous avons donc utilisé une expérience de photoluminescence montée par Gilles Ledoux au *Service des Photons Atomes et Molécules* (SPAM) au CEA Saclay. L'expérience est entièrement décrite dans sa thèse [45]. Le laboratoire a une grande expérience des mesures de PL sur le silicium nanocristallin (Si-poreux, nc-Si etc...). Un schéma très simplifié de l'expérience est présenté dans la figure 4.7.

Le laser d'excitation est un NdYAG pulsé. On peut obtenir des longueurs d'onde d'excitation de 266 nm et de 355 nm. La dimension du spot est de

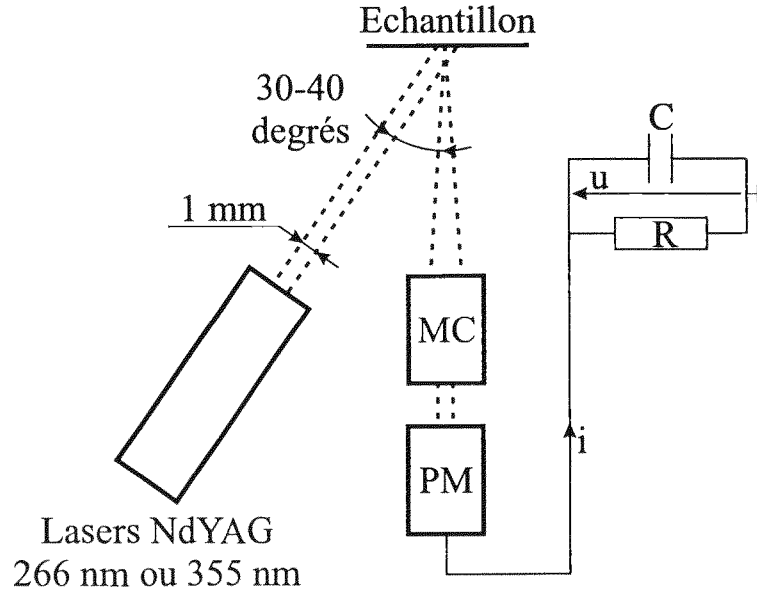


FIG. 4.7 – Schéma simplifié de l'expérience de PL de Saclay. MC et PM signifient respectivement monochromateur et photomultiplicateur.

1 mm de diamètre. La fréquence de tir est de 10 Hz. La durée de l'impulsion est de 4 ns. La fluence du laser est contrôlée par une photodiode (non représentée). L'angle d'excitation est compris entre 30 degrés et 40 degrés. La détection est composée d'un monochromateur suivi d'une photomultiplicateur. Le photomultiplicateur délivre un courant. L'oscilloscope mesure une tension aux bornes d'une résistance dont on peut régler la valeur. Le circuit formé par la résistance et l'impédance d'entrée de l'oscilloscope est un circuit RC. Le temps caractéristique τ_{rc} du circuit est égal au produit RC . La capacité d'entrée vaut 15 pF. Le calibre de la base de temps de l'oscilloscope ne peut pas être pris tel que le temps entre 2 points soit inférieur à τ_{rc} . En réduisant la résistance, on observe les temps plus courts, mais on diminue également le signal ($u= Ri$). Le tableau Tab. 4.1 résume les gammes de temps accessible pour chaque résistance d'entrée utilisée.

Résistance	τ_{rc} (résolution)	Calibre de temps	Temps entre 2pts (5000pts)	Plage de temps
50 Ω	0.75 ns	5 μs	10 ns	0.2-10 μs
4 k Ω	60 ns	50-100 μs	100-200 ns	5-500 μs

TAB. 4.1 – Résistance d'entrée et Gamme de temps.

La décroissance de l'intensité de PL est obtenue par concaténation des courbes mesurées pour chaque résistance, donc chaque gamme de temps (voir Fig. 4.8). La colonne *plage de temps* indique la gamme de temps conservée pour la modélisation.

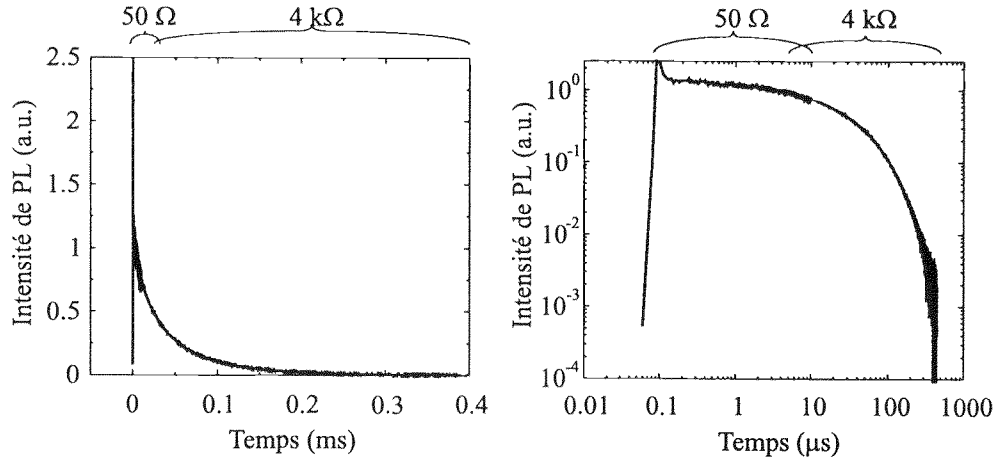


FIG. 4.8 – Exemple de courbe d'intensité de PL recomposée à partir de mesures à 50 Ω et 4 k Ω . Les deux figures représentent la même mesure : échelle linéaire à gauche et échelle logarithmique à droite. La longueur d'onde de mesure est 651 nm. La mesure est réalisée sur l'échantillon #6. L'impulsion d'excitation a lieu à l'instant 0.08 μ s.

4.2 Ellipsométrie

4.2.1 Principes

L'ellipsométrie est basée sur l'évolution de l'état de polarisation d'une onde lors d'une réflexion à une interface [42]. Pour cela, on fixe la polarisation de l'onde incidente, puis on mesure la polarisation de l'onde réfléchie. On détermine ainsi le rapport ρ entre les coefficients de réflexion de Fresnel r_p et r_s :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (4.9)$$

r_p et r_s correspondent respectivement à des ondes planes polarisées parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence (voir Fig. 4.9). Ψ et Δ sont les paramètres mesurables. Ψ représente le rapport d'amplitude entre les deux coefficients de réflexion. Δ représente le déphasage. Ψ et Δ sont des angles. On utilise toutefois $\tan(\psi)$ et $\cos(\Delta)$ pour la modélisation car ils sont directement liés à la mesure. Dans le cas simple d'une couche mince déposée sur un substrat (Fig. 4.9), les paramètres ellipsométriques $\tan(\psi)$ et $\cos(\Delta)$ sont intégralement définis par les indices optiques des trois milieux (n_{ambient} , n_{milieu} , n_{substrat}) ainsi que par l'épaisseur d de la couche mince. Les indices définissent les différents coefficients de réflexion de Fresnel aux interfaces, donc l'évolution de l'état de polarisation de l'onde (voir § 3.1.1). L'information sur l'épaisseur provient des effets d'interférence dus aux multiples réflexions dans la couche mince.

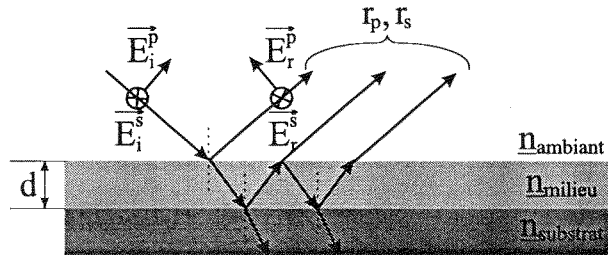


FIG. 4.9 – Convention pour la polarisation des ondes dans un cas simple de mesure de spectre d'ellipsométrie.

4.2.2 Modélisation des paramètres ellipsométrique

La relation entre les paramètres caractérisant un empilement de couches, indices et épaisseurs, et les mesurables $\tan(\psi)$ et $\cos(\Delta)$ est non linéaire.

L'inversion directe des équations ellipsométriques est possible, sauf pour une unique interface entre deux milieux. Pour obtenir les indices et les épaisseurs de couches, il faut donc comparer un modèle défini à priori à l'expérience. Ce modèle permet un calcul des couples $\tan(\psi_{\text{cal}}(\lambda_i))$ et $\cos(\delta_{\text{cal}}(\lambda_i))$ théoriques que l'on compare aux couples $\tan(\psi_{\text{mes}}(\lambda_i))$ et $\cos(\delta_{\text{mes}}(\lambda_i))$ issus des mesures. $(\lambda_i)_{i \in [1, M]}$ correspond à l'ensemble des M longueurs d'onde de mesures. La qualité d'un modèle est donnée par la fonction d'erreur pondérée χ .

$$\chi = \left\{ \frac{1}{2M - p - 1} \sum_{i=1}^M [\beta_{\Psi} (\delta_{\Psi}^i)^2 + \beta_{\Delta} (\delta_{\Delta}^i)^2] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.10)$$

avec,

$$\beta_{\Psi} + \beta_{\Delta} = 1 \quad (4.11)$$

$$\delta_{\Psi}^i = \tan(\Psi_{\text{mes}}^i) - \tan(\Psi_{\text{cal}}^i) \quad (4.12)$$

$$\delta_{\Delta}^i = \cos(\Delta_{\text{mes}}^i) - \cos(\Delta_{\text{cal}}^i). \quad (4.13)$$

Le facteur devant la somme permet de comparer les χ issus de modèle n'ayant pas le même nombre p de paramètres. β_{Ψ} et β_{Δ} sont les facteurs de pondération (ou poids). Ils sont déterminés par l'expérimentateur en fonction de la différence de niveau de bruit entre les mesures de Ψ et Δ ainsi qu'en fonction de la différence d'ordre de grandeur entre $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$. L'ensemble des paramètres minimisant χ caractérise l'empilement. L'algorithme permettant de minimiser χ utilise la méthode des moindres carrés de Matlab5.

Un modèle décrivant un empilement de couches minces se compose de deux parties :

1. La description de la morphologie : Les paramètres sont les épaisseurs des couches composant la structure (L'épaisseur d dans le cas de la Fig. 4.9).
2. La description du comportement optique des matériaux. (loi de dispersion pour $\underline{n}_{\text{milieu}}$ dans le cas de la Fig. 4.9).

Deux modèles d'indices optiques ont été utilisés dans le cadre de ce travail, l'approximation du milieu effectif de Bruggeman et le modèle de Tauc-Lorentz.

modèle de l'approximation du milieu effectif de Bruggeman

Nous présentons d'abord l'expression de la constante diélectrique déduite de ce modèle. Nous exposons ensuite une limite d'application de ce modèle

à partir d'un exemple. Pour bien comprendre l'origine de cette limite, nous présentons le cadre théorique des milieux effectifs. Puis nous concluons sur les limites d'applications du modèle de l'approximation du milieu effectif de Bruggeman

Le modèle de l'approximation du milieu effectif de Bruggeman (ou Bruggeman effective medium approximation, BEMA) [46] est un cas particulier des modèles de milieu effectif (EMA). Pour un mélange de deux matériaux de constantes diélectriques ϵ_a et ϵ_b avec des fractions volumiques respectives f_a et f_b , le modèle BEMA conduit à l'expression de la constante diélectrique ϵ :

$$0 = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} \quad \text{avec } f_a + f_b = 1 \quad (4.14)$$

En utilisant les indices optiques ($\epsilon = \underline{n}^2$), cette relation s'écrit :

$$0 = f_a \frac{\underline{n}_a^2 - \underline{n}^2}{\underline{n}_a^2 + 2\underline{n}^2} + f_b \frac{\underline{n}_b^2 - \underline{n}^2}{\underline{n}_b^2 + 2\underline{n}^2} \quad \text{avec } f_a + f_b = 1 \quad (4.15)$$

Le modèle BEMA n'est pas linéaire (en fait si on nomme $L_{f_b}(n_b) = Bema(n_a, n_b, f_b)$ n_a fixe, c'est $L_{f_b'} \circ L_{f_b''} \neq L_{f_b' \times f_b'' = f_b}$). Un cas simple permet de montrer qu'il est hasardeux d'interpréter les facteurs f_a et f_b comme étant les fractions réelles des matériaux composant le mélange. Supposons deux manières de calculer la constante diélectrique ϵ_c d'un matériau **C**, composé d'une fraction volumique f_a d'un matériau **A** et d'une fraction volumique $1 - f_a$ d'un matériau **B**. Comme montré dans le tableau 4.2, une première méthode consiste à faire le calcul direct. Une seconde méthode consiste à décomposer le calcul en deux étapes en passant par un mélange intermédiaire **C'**. On calcule d'abord la constante $\epsilon_{c'}$ du mélange intermédiaire constitué de f'_a de **A** dans **B**. Puis on calcule ϵ_c'' en ajoutant f''_a de **A** dans **C'** de manière à ce que le mélange final de **A** et **B** soit identique à **C** ($f''_a = 1 - \frac{1-f_a}{1-f'_a}$). On constate alors que les deux constantes diélectriques ϵ_c et ϵ_c'' , caractérisant le même mélange de **A** et **B**, sont différentes.

De manière générale, les modèles de milieu effectif permettent de calculer la constante diélectrique d'un mélange de matériaux de constantes diélectrique connues. L'équation 4.14 relie les paramètres macroscopiques des matériaux. L'origine microscopique des modèles de type approximation du milieu effectif n'y apparait pas d'une manière évidente. La démarche permettant d'obtenir l'expression de ces modèles est identique à celle permettant d'obtenir la relation de Clausius-Mossotti [47]. On exprime le champ local $\vec{E}_{loc}$ en fonction du champ appliqué $\vec{E}$ et des différentes

Calcul	A	+	B	$\xRightarrow{\text{BEMA}}$	C
Direct	f_a, ϵ_a		$1 - f_a, \epsilon_b$		ϵ_c
Calcul en	A	+	B	$\xRightarrow{\text{BEMA}}$	C'
2 étapes	f'_a, ϵ_a		$1 - f'_a, \epsilon_b$		$\epsilon_{c'}$
			C'	+	A
			$1 - f''_a, \epsilon_{c'}$		f''_a, ϵ_a
				$\xRightarrow{\text{BEMA}}$	C
					ϵ''_c

TAB. 4.2 – Calcul direct et indirect pour un même milieu.

contributions du milieu diélectrique. Dans le cas de Clausius-Mossotti, ces contributions consistent en la polarisation du milieu. La relation de Clausius-Mossotti relie donc la constante diélectrique ϵ d'un milieu homogène (monoatomique) de maille carrée en régime linéaire ($\vec{D} = \epsilon \vec{E}$), à la densité n des atomes dans ce milieu et à la polarisabilité α des atomes :

$$\frac{4\pi}{3}n\alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (4.16)$$

Le terme de gauche correspond à l'aspect microscopique tandis que le terme de droite correspond à l'aspect macroscopique. En considérant que la polarisabilité d'un mélange d'atomes est le barycentre des polarisabilités respectives des atomes, on déduit de Equ. 4.16 le modèle EMA le plus simple, la loi de Lorentz-Lorentz :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \sum_i f_i \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} \quad \text{avec} \quad \sum_i f_i = 1 \quad (4.17)$$

Cette loi décrit le mélange aléatoire d'atomes positionnés au sommet d'une maille carrée (Fig. 4.10.a). Chaque type d'atomes a une constante diélectrique en phase pure ϵ_i . Le paramètre f_i est le ratio en nombre d'atomes d'un même type d'atomes i . On remarque que la loi de Lorentz-Lorentz ne pose pas le problème exposé dans la Tab. 4.2. Si on effectuait la même série d'opérations, on obtiendrait l'égalité entre ϵ_c et ϵ''_c .

Toutefois les matériaux hétérogènes que nous serons amenés à modéliser ne sont pas de simples mélanges au niveau atomique. Ils consistent plutôt en des agrégats de phases pures de matériaux. La taille des agrégats doit être petite devant la longueur d'onde et suffisamment grande pour que les ϵ_i soient définis. Le cas simple est celui d'inclusions sphériques de matériaux de constante diélectrique ϵ_i avec des fractions volumiques f_i dans un matériau hôte de constante diélectrique ϵ_h . Ce cas est représenté dans la Fig. 4.10.b.

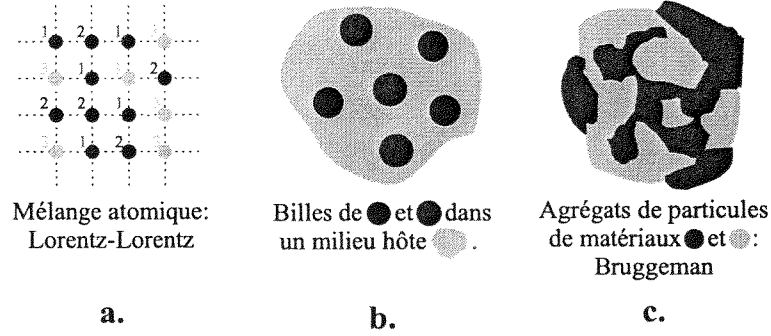


FIG. 4.10 – Trois types de matériaux hétérogènes.

La constante diélectrique ϵ du matériau hétérogène précédemment décrit est définie par :

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} = \sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{\epsilon_i + 2\epsilon_h} \quad \text{avec} \quad \sum_i f_i \leq 1 \quad (4.18)$$

Elle est toujours déduite du calcul du champ local. Elle traduit l'évolution de l'indice diélectrique d'un matériau hôte, donc majoritaire en volume, par une petite quantité d'inclusions. Ce modèle n'est donc pas adapté pour représenter un mélange de matériaux avec des fractions volumiques équivalentes (Fig. 4.10.c). Pour décrire un tel mélange, l'approximation de Bruggeman consiste à formuler que le milieu hôte est le milieu effectif, donc que $\epsilon_h = \epsilon$ et $\sum_i f_i = 1$. On retrouve alors l'expression Equ. 4.14 du modèle BEMA pour un mélange de deux matériaux à partir de Equ. 4.18.

Pour appliquer un modèle BEMA, il faut :

1. Connaître des constantes diélectriques ϵ_i .
2. Supposer que les interfaces entre les différentes phases de matériaux sont assimilables à des sphères.

Le premier point pose le problème de l'équivalence entre : la constante diélectrique d'un matériau en masse, et la constante diélectrique du même matériau mais en phase de taille nanométrique. L'évolution des contraintes volumiques d'un cas à l'autre peuvent modifier la constante diélectrique par exemple. Le second point est bien discuté par D. E. Aspnes [48]. Il faut tenir compte dans le calcul du champ local de la contribution des champs créés par les charges aux interfaces entre les différentes phases. Ces charges peuvent contribuer à l'écrantage d'une partie de la contribution des dipôles, donc diminuer la constante diélectrique

réelle par rapport à celle calculée par BEMA. L'orientation des interfaces par rapport au champ extérieur est alors un paramètre important. Les charges créées à une interface parallèle au champ extérieur ne provoqueront pas d'écrantage du champ local, au contraire des charges créées aux interfaces perpendiculaires au champ extérieur. D. E. Aspnes [48] présente également une figure donnant l'ensemble des constantes diélectriques admissibles d'un mélange hétérogène de deux matériaux en fonction de la fraction volumique du mélange et de l'orientation des interfaces. On voit alors que le calcul inverse, c'est à dire calculer les fractions volumiques d'un mélange connaissant toutes les constantes diélectriques lorsque l'on ne connaît pas le type d'interface, peut être difficile.

Les paramètres du modèle BEMA pour l'ellipsométrie sont les fractions f_i des matériaux composant le mélange. Pour M matériaux mélangés, on a donc $M-1$ paramètres indépendants.

Modèle de Tauc-Lorentz

On présente maintenant un modèle d'indice optique utilisant une approche physique complètement différente des milieux effectifs. Le modèle de Tauc-Lorentz permet de représenter l'indice optique d'un matériau en paramétrant la partie imaginaire de la constante diélectrique.

Le modèle de Tauc-Lorentz (TL) [49] est une évolution du modèle de Forouhi-Bloomer (FB) [50, 51]. Dans le modèle TL, la partie complexe ϵ_2 de la constante diélectrique ($\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$) est obtenue en multipliant la densité d'états joints de Tauc [52] par le ϵ_2 calculé pour un modèle d'oscillateur de Lorentz [53]. Le modèle de Lorentz décrit en mécanique quantique la transition amortie d'un ensemble d'atomes indépendants à deux niveaux d'énergie. Les formules de Tauc sont semi-empiriques. Si on considère une seule énergie de transition (on dit aussi un oscillateur), $\epsilon_2(E)$ s'écrit :

$$\epsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{1}{E} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} & \text{si } E > E_g \\ 0 & \text{si } E \leq E_g \end{cases} \quad (4.19)$$

A donne l'amplitude de l'oscillateur. C correspond à l'amortissement. E_0 est l'énergie de la transition. E_g est l'énergie de la bande interdite électronique. Comparé au modèle FB, TL présente l'avantage d'imposer un ϵ_2 nul pour une énergie inférieure au gap. Ce modèle ne prend donc pas en compte les absorptions intrabandes ainsi que les absorptions par des défauts. La partie réelle

de la constante diélectrique ϵ_1 est déduite de l'intégration de ϵ_2 par Kramers-Kronig, ce qui traduit simplement la causalité. La causalité permet de relier les parties réelle et imaginaire de toutes grandeurs physiques. En appliquant donc Kramers-Kronig sur ϵ_2 , on obtient une expression analytique pour ϵ_1 . Cette expression analytique est complexe et est donc présentée en annexe B. Elle est tirée de l'article de Jellison *et al* [49] en prenant en compte l'*erratum*. Un paramètre est alors ajouté aux paramètres nécessaires pour modéliser ϵ_2 : $\epsilon_1(\infty)$. Il correspond à la valeur asymptotique de ϵ_1 lorsque l'énergie tend vers l'infini. Le nombre de paramètres pour un TL à un oscillateur est donc de 5.

On présente également en annexe B la formule du modèle de Tauc-Lorentz généralisée à plusieurs énergies de transition (ou oscillateurs).

Validité

Les deux types de modèles utilisés pour décrire le comportement optique d'un matériau sont foncièrement différents :

- Tauc-Lorentz se base sur l'origine physique de la partie imaginaire de la constante diélectrique.
- BEMA représente un mélange de matériaux.

Ces deux modèles ne sont donc pas adapté aux mêmes problèmes :

- Tauc-Lorentz : il est adapté au cas de semi-conducteur pour la gamme d'énergie autour de la bande interdite électronique.
- BEMA : il est adapté au cas de matériaux hétérogènes, à condition de connaître les indices optiques de tous les composants.

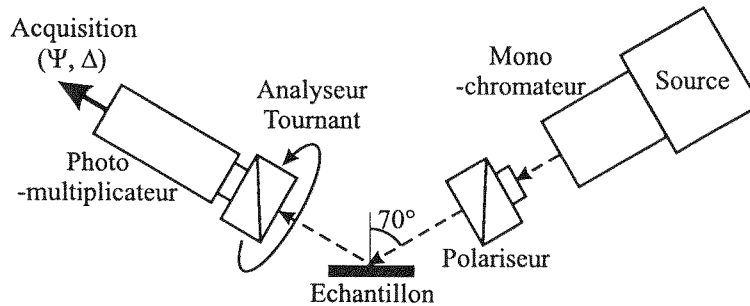
Mais Aspnes *et al* [48] ont montré que tous les modèles étaient équivalents pour modéliser une couche de rugosité.

Pour conclure, on met en garde contre une interprétation trop hâtive des valeurs numériques des paramètres issus des deux modèles :

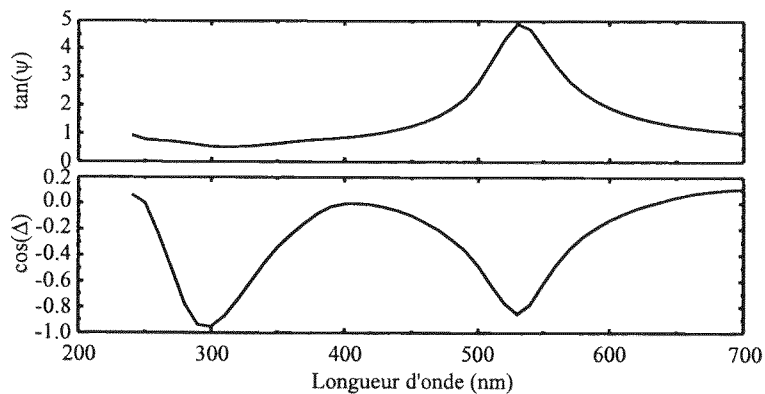
- Tauc-Lorentz : Le paramètre E_g doit être interprété comme la limite à l'absorption observable et non pas comme l'énergie de la bande interdite.
- EMA : Les fractions des matériaux issues du modèle ne représentent que rarement les fractions réelles des matériaux.

4.2.3 Montage

On présente dans la figure Fig. 4.11 le schéma de principe du montage de l'expérience de spectroscopie d'ellipsométrie *ex-situ*.

FIG. 4.11 – Montage de l'expérience de spectroscopie d'ellipsométrie *ex-situ*

La gamme de longueur d'onde accessible s'étend de 250 nm à 700 nm. Avant d'atteindre la surface de l'échantillon, le faisceau est polarisé rectilignement par un premier polariseur. Après réflexion sur l'échantillon, on mesure l'état de polarisation du faisceau grâce à un polariseur tournant, nommé analyseur. L'analyseur tourne continûment au cours de la mesure. Pour chaque longueur d'onde, on déduit les paramètres Δ et Ψ de l'évolution de l'intensité mesurée au cours d'une rotation complète de l'analyseur.

FIG. 4.12 – Exemple de mesure de spectroscopie d'ellipsométrie. On a réalisé la mesure sur une couche de SiO_2 déposée sur un substrat de silicium. La couche fait 126 nm d'épaisseur. Son indice optique vaut 1.41 à 700 nm.

4.3 Spectroscopie de réflexion et de transmission

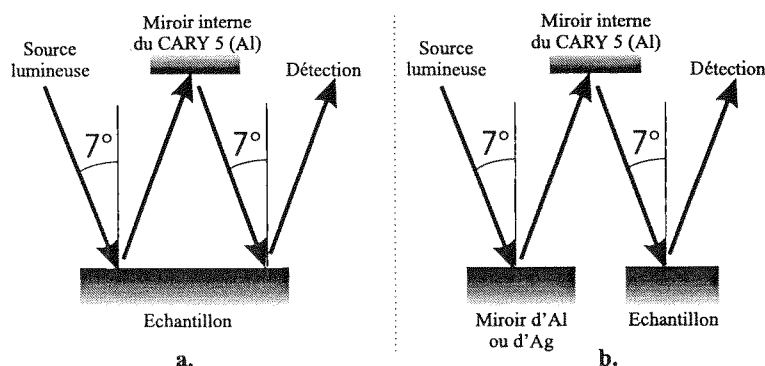


FIG. 4.13 – Montages en W du Cary 5.

Un spectromètre du modèle "CARY 5G UV-Vis-NIR spectrophotometer" de la marque Varian nous a permis de réaliser des spectres de réflexion et de transmission. La gamme de longueur d'onde accessible va de 200 nm à 3 μm . Le faisceau a une forme d'ellipse de 4 mm de haut et de 2 mm de large. Les spectres de réflexion sont réalisés à une incidence de 7 degrés par rapport à la normale à l'échantillon. Cet angle est imposé par le montage en W comme indiqué sur la Fig. 4.13. Si l'échantillon est suffisamment large, plus de 15 mm, les deux réflexions se font sur l'échantillon. Dans le cas contraire, il faut utiliser un miroir de référence (aluminium ou argent) pour l'une des deux réflexions.

Les mesures de transmission peuvent être réalisées avec un angle d'incidence variable, compris entre 0 degré et un angle dépendant des dimensions de l'échantillon. Pour des échantillons de 10 mm de large et de 2 mm d'épaisseur, on peut atteindre un angle d'incidence de 50 degrés.

A incidence normale sur une surface, il n'y a pas de différences entre une onde polarisée s ou p . La distribution de polarisation composant le faisceau du spectromètre n'a donc pas d'influence sur les mesures réalisées à incidence proche de la normale. C'est le cas pour les coefficients de réflexion. En revanche, cette distribution doit être prise en compte pour comparer les coefficients de transmission mesurés à grands angles d'incidence, au coefficient de transmission théorique correspondant à des ondes polarisées s et p . On a donc mesuré la distribution de polarisation du faisceau de notre spectromètre. Cette mesure est présentée dans l'annexe § A.

4.4 Microscopie à force atomique

4.4.1 principe

La microscopie à force atomique (ou Atomic force microscopy : AFM) est une technique d'imagerie dite de champ proche. Elle permet d'obtenir la topologie d'une surface. Cette mesure repose sur l'utilisation de la force d'interaction (principalement Van Der Waals) entre une pointe et la surface analysée. Cette force d'interaction dépend de la nature des matériaux ainsi que de la distance entre la pointe et la surface. La topologie est donc obtenue par balayage de la surface par la pointe. Au cours du balayage d'une surface de composition homogène, une variation de topologie de la surface induit une variation de la distance pointe/surface, donc une variation de la force d'interaction entre la pointe et la surface. Une boucle de rétroaction impose à la pointe et à la surface de conserver une distance constante, fournissant dans le même temps la topologie de la surface. La précision sur la hauteur est supérieure au dixième de nanomètre (erreur ≤ 0.1 nm). La précision sur les dimensions d'une structure dans le plan de balayage dépend du diamètre de la pointe en interaction avec la surface. En effet, les formes des détails dans le plan de balayage sont convoluées avec la forme de la pointe. La précision dans le plan de balayage est de l'ordre de 20 nm à 40 nm pour les instruments utilisés dans le cadre de ce travail.

Plusieurs modes de fonctionnement existent. Leur principale différence réside dans la distance entre la pointe et la surface. Pour un fonctionnement à l'air, on classe par ordre décroissant de précision les différents mode de fonctionnement :

1. mode contact : la pointe touche la surface
2. mode contact intermittent (tapping mode) : La pointe est en oscillation forcée.
3. mode sans contact : la pointe ne touche pas la surface.

Les échantillons étant composés d'agrégats de particules physisorbées à la surface et liées par des forces de Van Der Waals, le mode contact intermittent a été préféré. Le mode contact aurait induit des dommages sur la surface. Le principe de la boucle de rétroaction associée au mode contact intermittent diffère légèrement du principe exposé dans le paragraphe précédent. En mode contact intermittent, la pointe oscille avec une fréquence de l'ordre de 400 kHz et une amplitude de l'ordre de 20 nm (pointe seule, sans interaction). La réflexion d'une diode laser sur la pointe permet de mesurer l'amplitude d'oscillation. Lorsque la pointe est amenée pour frôler une surface, de

l'énergie est cédée à la surface par la pointe en oscillation. L'amplitude d'oscillation évolue donc en fonction de l'interaction moyenne pointe/surface, donc de la distance moyenne pointe/surface. La boucle de rétroaction se fait sur l'amplitude d'oscillation de la pointe. L'amplitude d'oscillation de la pointe est maintenue constante, ce qui équivaut à maintenir la distance moyenne pointe/surface constante.

4.4.2 Le microscope

On a utilisé un microscope commercial Nanoscope Multimode SPM de la société Digital Instruments. La zone observée a une superficie maximum de $12\ \mu\text{m}^2$. La hauteur maximum des structures observables vaut $3\ \mu\text{m}$. Le porte-échantillon a un axe piézo vertical. La pointe a deux axes piézos pour le balayage.

4.4.3 utilisations

Le microscope AFM nous a servi pour différentes études :

- Le contrôle de la qualité du dépôt : On vérifie qu'il n'y a pas de résidu de pyrolyse sur la surface du dépôt (gros agrégats d'une centaine de nanomètres).
- L'obtention de la distribution de taille d'un dépôt de nanocristaux (voir § 2.1.5), donc du volume de matière déposée par unité de surface et de temps selon une méthode développée par Gilles Ledoux [45, 3].
- Mesure de l'épaisseur d'une couche.
- Imagerie de dépôts structurés dans le plan.

La mesure de l'épaisseur d'une couche est obtenue par mesure de la hauteur d'une marche. Les épaisseurs mesurées sont de l'ordre de 5 nm à 100 nm. Le résultat d'une telle mesure est présenté dans la Fig. 4.14. La partie noire sur l'image représente le substrat. La partie blanche représente le dépôt. L'échelle de couleur indique la hauteur relative observée. Le dépôt est un dépôt de nanocristaux de silicium. Cette méthode de contrôle de l'épaisseur d'une couche nécessite de pouvoir obtenir une marche dont l'extension dans le plan est inférieure à la taille d'une image AFM. Il n'est donc pas possible d'obtenir l'information en observant les bords de dépôt, la pente au bord du dépôt étant trop faible. La marche est obtenue en interposant un masque entre le substrat et le flux de nanocristaux lors de l'élaboration de l'échantillon. La technique est décrite dans la partie traitant de l'élaboration des nanocristaux de silicium. Les images doivent être corrigées des erreurs de planéité dues au positionnement de l'échantillon dans l'AFM. Enfin, l'épaisseur est déduite en

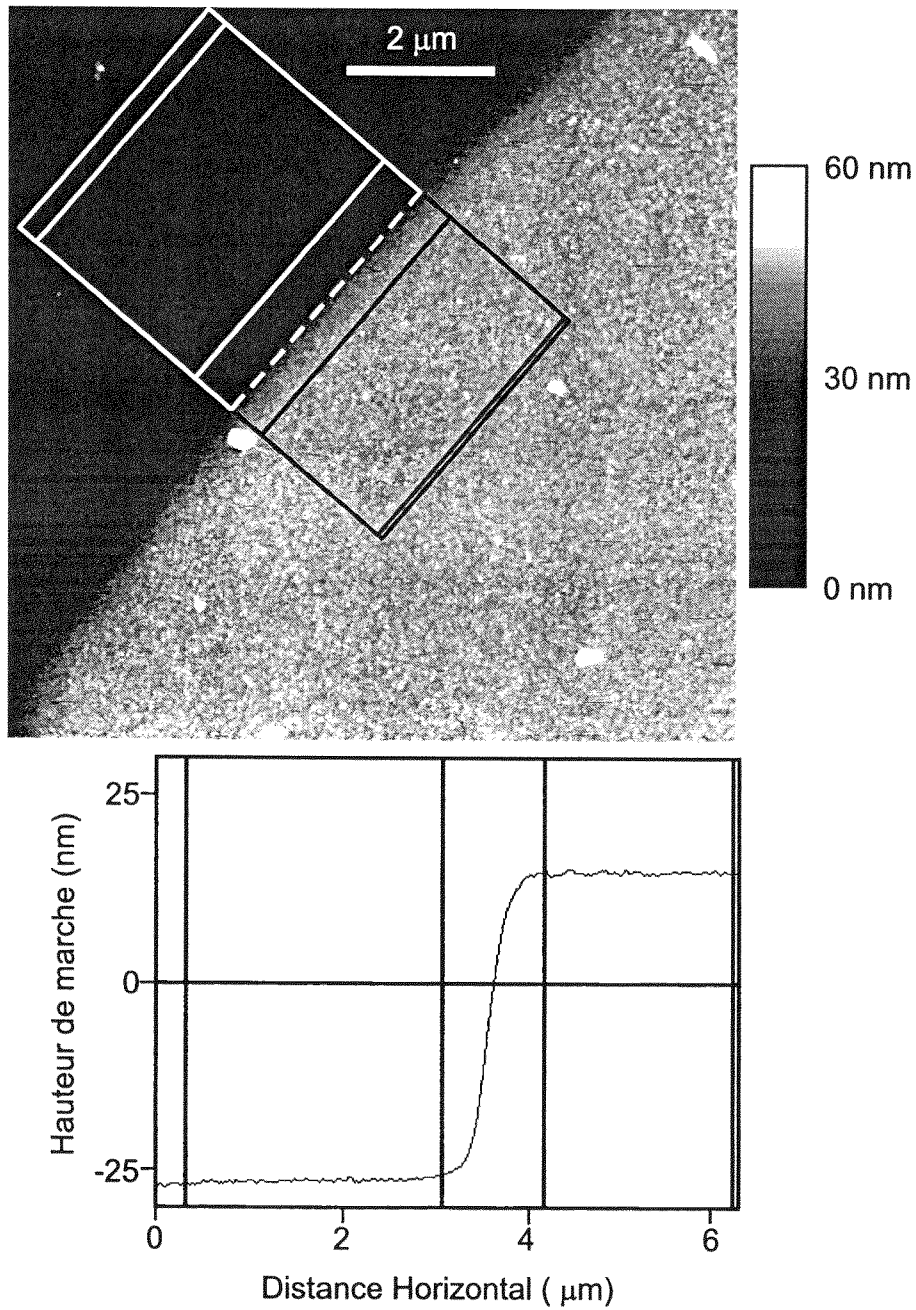


FIG. 4.14 – En haut, on montre l'image AFM d'une marche réalisée sur un dépôt de nc-Si. La figure du bas montre la mesure de la hauteur de la marche.

prenant la moyenne sur la marche en évitant les amas comme on peut en voir sur l'image 4.14 (large taches blanches). La zone sur laquelle la moyenne est effectuée est représentée par le cadre dans l'image de la Fig. 4.14. La hauteur moyenne est reportée dans la courbe de la Fig. 4.14. Sur cette image on peut observer une marche de 41.3 nm de haut.

Chapitre 5

Les nanocristaux de silicium

Depuis 1990, année de la première observation de la photoluminescence du silicium poreux(p-Si) par Canham *et al.* [1] et Lehmann *et al.* [2], de nombreux laboratoires ont étudié les nanocristaux de silicium ou le silicium poreux. Il existe donc une littérature abondante traitant des propriétés physiques des phases de tailles nanométriques de Si cristallin. Nous en présentons les résultats principaux dans ce chapitre.

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés des nanocristaux de silicium. Nous commençons par présenter le cadre théorique utilisé pour l'interprétation des propriétés de luminescence des nanocristaux de silicium :

1. Le modèle du confinement quantique.
2. Le rôle de l'oxyde natif, en surface des nc-Si, dans le processus de luminescence.
3. Le rôle des phonons dans le processus de luminescence
4. Les processus à plusieurs excitons.

A partir de ces différents points, on peut exprimer une relation entre la distribution de taille de nc-Si d'un échantillon et son spectre de photoluminescence.

Nous présentons ensuite la caractérisation de l'indice optique moyen d'une couche de nc-Si.

Nous concluons avec l'étude des propriétés de photoluminescence d'une couche de nc-Si. Nous avons mesuré :

1. La distribution angulaire de photoluminescence.
2. La distribution spectrale des temps de vie de luminescence.

5.1 Physique des nanocristaux

Il existe donc une littérature abondante traitant des propriétés physiques des phases de taille nanométrique de Si cristallin. Nous nous attacherons à comparer au mieux nos résultats avec les études similaires.

D'un point de vue expérimental, nous nous sommes intéressés aux propriétés de photoluminescence des nc-Si ainsi qu'à leur indices optiques. Mais nous allons d'abord exposer les modèles utilisés pour expliquer les propriétés de photoluminescence :

1. L'évolution de l'énergie d'émission de PL en fonction de la taille des nc-Si
2. La décroissance non exponentielle de l'intensité de PL.

Pour la gamme du visible et du proche infra-rouge (590 nm à 900 nm), la photoluminescence du silicium poreux et des nanocristaux de silicium est attribuée à des effets de confinement quantique. Cette interprétation est maintenant largement préférée à d'autres modèles utilisant des états localisés dans la couche d'oxyde par exemple. Nous allons présenter le modèle du confinement quantique ainsi que les principaux éléments l'étayant. Nous en donnerons également les limites.

5.1.1 Notations

Dans cette partie, on notera :

- E_0 , l'énergie de la bande interdite, ou *gap*, pour le matériau semiconducteur massif.
- E_g , *gap* d'un matériau (d'un nanocristal par exemple).
- ε la constante diélectrique.
- a_B le rayon de Bohr de l'exciton.
- m_e^* et m_h^* les masses effectives de l'électron et du trou.
- e^- l'électron et h le trou.
- d le diamètre des nc-Si et r leur rayon.

5.1.2 Le confinement quantique

Considérons une particule confinée dans un puits de potentiel carré, de largeur d , avec des barrières de potentiel infini. L'énergie de la particule est quantifiée avec un terme proportionnel à $1/d^2$:

$$E_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\hbar\pi}{d} \right)^2 \quad (5.1)$$

m est la masse de la particule. Cette loi est en puissance -2 de la largeur du puit.

On s'intéresse maintenant au confinement d'un exciton, *c.a.d.* une paire e^-/h en interaction coulombienne, dont il faut tenir compte. L'influence du confinement (du puits) sur l'énergie de l'exciton est d'autant plus importante que la dimension de confinement est petite devant le rayon de Bohr de l'exciton. Sans confinement, les niveaux d'énergie d'un exciton libre sont quantifiés selon l'équation de Rydberg (E_n^{Ry}). Le rayon de Bohr correspond à la distance entre l'électron et le trou pour laquelle l'énergie donnée par le modèle de Bohr serait égale à la première énergie de liaison du niveau $n=1$ de Rydberg, soit $-\frac{e^2}{2a_B\epsilon} = E_1^{Ry} - E_g$. Le rayon de Bohr correspond donc à la dimension caractéristique permettant de départager la prépondérance de l'influence du puits ou de l'interaction coulombienne. Le rayon de Bohr de l'exciton libre pour le silicium en volume est d'environ 4.3 nm. Les distributions de taille de nc-Si que nous utilisons ont un diamètre moyen de l'ordre de 3.36 nm ($r_{moy}=1.68$ nm) avec une largeur à mi-hauteur de 0.91 nm (0.45 en rayon). Le diamètre maximum des nc-Si que l'on a observé en bord de distribution de taille ne dépasse pas 7 nm (3.5 nm de rayon). Le rayon des nc-Si est donc inférieur au rayon de Bohr. On considère un puits de potentiel infini de symétrie sphérique. Deux cas nous concernent :

1. $r \ll a_B$, le confinement est prépondérant. Les mouvements des deux particules sont quantifiés séparément. L'énergie des premières transitions vaut :

$$E_n = E_g + \frac{1}{2} \left(\frac{n\hbar\pi}{2r} \right)^2 \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5.2)$$

La loi est encore en $\frac{1}{d^2}$.

2. Le rayon est de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr. Il faut rajouter le terme d'interaction coulombienne dans l'équation 5.2. Kayanuma [54, 55] a calculé que l'interaction coulombienne vaut approximativement :

$$-1.786 \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (5.3)$$

Cette interaction a été calculée pour un semiconducteur sphérique.

Le cas 1 revient à estimer l'augmentation de l'énergie de la bande interdite (ou *gap*) du silicium nano-cristallin. L'énergie de l'exciton correspondra à l'énergie entre le maxima de la bande de valence (pour le trou) et le minima de la bande de conduction (pour l'électron). Delerue *et al* [56] ont calculé l'évolution de la bande interdite des nanocristaux de silicium en fonction de

leur taille. Ce calcul est un calcul de LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Plusieurs hypothèses sont faites :

1. Maille diamant de paramètre identique à celui du silicium en masse.
2. Cristallites sphériques.
3. Les liaisons pendantes en surface du cristal sont passivées : il n'y a pas d'états localisés.
4. $0.5 \text{ nm} \leq d/2 \leq a_B = 4.3 \text{ nm}$
5. L'interaction Spin-orbite est négligeable.

La loi donnant l'évolution de l'énergie de bande interdite en fonction du diamètre du nc-Si est alors :

$$E_g = E_0 + \frac{3.73}{d^{1.39}} [\text{eV}] \quad \text{avec} \quad E_0 = 1.17 \text{ eV} \quad (5.4)$$

$$(5.5)$$

On remarque que la **loi n'est pas en $1/d^2$** comme prévu par Equ. 5.2, **mais en $1/d^{1.39}$** . Cela traduit que le potentiel d'un nanocristal ne peut pas simplement être approché par un potentiel de symétrie sphérique infini. Deleurye *et al* font remarquer que l'ajout de l'interaction coulombienne (Equ. 5.3) est négligeable pour la taille de cristallite décrite.

Les liaisons pendantes

Lannoo *et al* [57] ont montré que la capture de l'électron par une liaison pendante neutre devenait efficace pour des cristallites avec d_{cri} supérieur à 3 nm. Cette capture est non radiative et tue donc l'émission comprise entre 1.4 eV et 2.2 eV. La capture par une liaison pendante chargée peut en revanche expliquer la PL observée en dessous de 1.1 eV sur des échantillons de silicium poreux.

Pour les nc-Si que nous utilisons, **les liaisons pendantes à la surface de la phase cristalline de silicium sont passivées par l'oxyde natif, qui élimine donc les états localisés associés aux liaisons pendantes.** L'oxyde natif doit donc assurer une bonne passivation.

5.1.3 L'oxyde natif

Les nc-Si élaborés par pyrolyse laser doivent être oxydés pour émettre de la PL. L'oxyde natif permet l'élimination des liaisons pendantes à la surface de la phase cristalline du silicium. On les laisse s'oxyder à l'air et à température ambiante. **On peut voir la luminescence d'une couche à**

l'œil nu au bout de deux à trois jours. Mais pour obtenir un bon signal de PL, il faut attendre approximativement trois mois.

Dans cette partie, nous présentons :

1. La croissance de l'oxyde et la relation entre l'épaisseur de l'oxyde et le diamètre des nc-Si.
2. Le rôle de la liaison Si=O.
3. L'influence de la contrainte mécanique au seins d'un nc-Si sur la relation entre l'énergie de PL et le diamètre des nc-Si.

Croissance

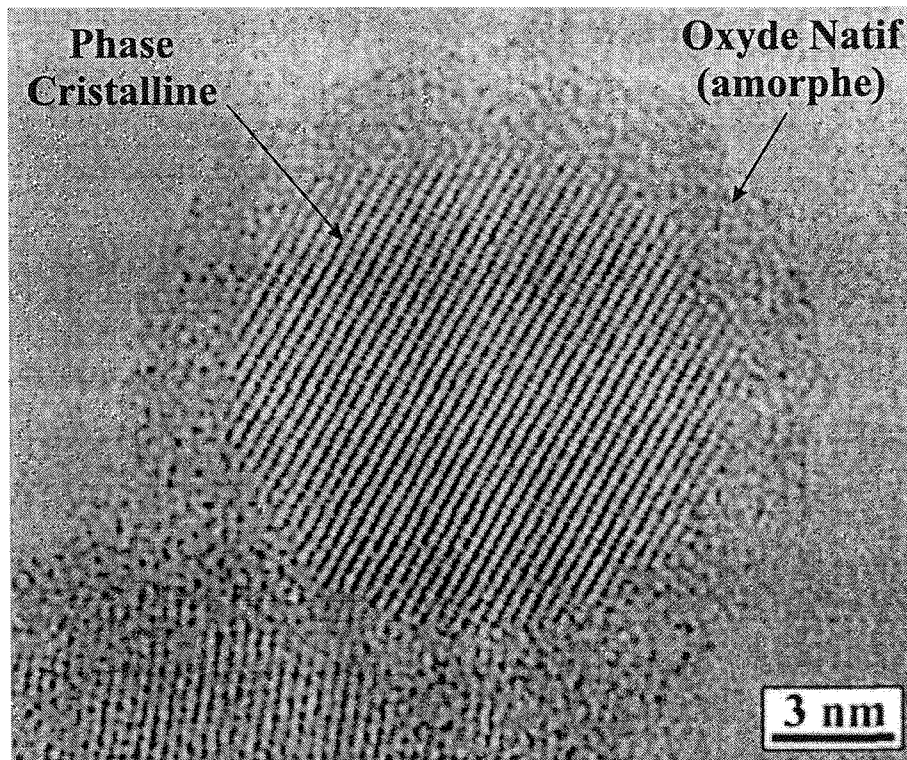


FIG. 5.1 – Image TEM d'une nanocristal de silicium vieilli à l'air. L'image est tirée de la Ref. [58]. On voit le coeur cristallin ainsi que l'oxyde natif amorphe.

Liu et al [59] ont caractérisé(TEM) et modélisé la croissance de l'oxyde sur des colonnes de silicium de diamètre nanométrique, entre 20 nm et 50 nm. Ils montrent que l'accumulation de contraintes mécaniques dans l'oxyde selon

l'axe radial des colonnes conduit à un blocage de la croissance de l'oxyde pour des températures d'oxydation inférieures à 950 °C. Cette température correspond à l'énergie d'activation nécessaire pour pallier :

- La diminution de la diffusivité de l'oxydant dans l'oxyde induit par la contrainte.
- L'augmentation de la contrainte due à la compression de la maille par l'apport d'un nouvel atome d'oxygène à l'interface Si/Si_x.

Une fois l'oxyde stabilisé, le rapport entre le diamètre de coeur cristallin et le diamètre initial est une fonction de la température de croissance.

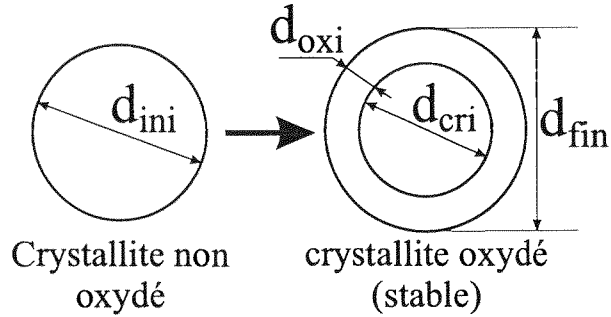


FIG. 5.2 – d_{ini} , diamètre mesuré par TOFMS. d_{oxi} , épaisseur de la couche d'oxyde. d_{cri} diamètre de la phase cristalline également appelé diamètre de coeur. d_{fin} diamètre du cristallite une fois l'oxyde stabilisé. $d_{fin} = d_{cri} + 2d_{oxi} \neq d_{ini}$.

Hofmeister *et al* [58] ont observé l'épaisseur de l'oxyde natif par imagerie TEM sur les nanocristaux élaboré au MPI-S de Göttingen. Cet oxyde croît à l'air dans des conditions normales de température et de pression . La Fig. 5.1 montre la partie cristalline du Si au coeur des nc-Si ainsi que la couche d'oxyde natif formé après un vieillissement à l'air. Une fois l'oxyde stabilisé, **Hofmeister *et al* montrent que l'épaisseur d'oxyde (d_{ox}) vaut 12% du diamètre du coeur cristallin(d_{cri}), pour des nc-Si de diamètres de coeur compris entre 6.5 nm et 13 nm.** En observant l'évolution du pic de PL avec le vieillissement de nc-Si, Ledoux *et al* [3] présentent un résultat similaire pour des tailles de nc-Si comprises entre 3 nm et 5 nm. On considère donc que :

$$d_{oxi} = 0.12d_{cri} \quad (5.6)$$

Le rapport de volume d'une cellule, ramené à un atome de Si, entre la silice et le silicium cristallin vaut 1.86 [3]. On obtient donc :

$$d_{ini} = d_{cri} + 2 \frac{0.12}{\sqrt[3]{1.86}} d_{cri} \quad \text{soit} \quad d_{cri} = 0.84 d_{ini} \quad \text{et} \quad d_{oxi} = 0.1 d_{ini} \quad (5.7)$$

Le diamètre d de confinement dans la loi 5.5 de Delerue *et al* correspond à d_{cri} . Les distributions de taille déduites des mesures par TOFMS correspondent aux distributions de d_{ini} . Pour calculer le spectre de PL à partir de la distribution de taille donnée par TOFMS, il faut donc tenir compte de la couche d'oxyde se formant sur les nc-Si.

Les relations Equ. 5.6 et Equ. 5.7 doivent être considérées avec une extrême prudence pour la gamme de diamètre de nc-Si que nous utilisons : de 3 nm à 7 nm. En effet, un nc-Si de $d_{ini} \sim 3.85$ nm présenterait une épaisseur d'oxyde correspondant à l'oxydation d'une monocouche : $d_{oxi} = a_{[111]} \sqrt[3]{1.86} = 0.385$ nm = 3.8·10%. $a_{[111]}$ représente le paramètre de maille du silicium en volume selon la direction [111]. Il vaut 0.3134 nm. De même, un nc-Si avec $d_{ini} \sim 7.7$ nm aurait 2 monocouches d'oxydées. Pour la gamme de diamètre de nos nc-Si, on doit raisonner à l'échelle de la monocouche. Une loi linéaire n'est qu'indicative. **On considère donc que nos nanocristaux ont une à deux monocouches d'oxyde.**

Etats localisés : liaison Si=O

Wolkin *et al.* [60] présentent une limitation pour le modèle basé sur le confinement quantique. Ils montrent que pour des cristallites d'un diamètre inférieur à 3 nm, l'état associé à la liaison Si=O est dans la bande interdite de la phase cristalline du nanocristal. L'électron peut alors être localisé dans l'état p de l'atome de silicium. Puis, en dessous de environ 1.6 nm, le trou peut se localiser dans l'état p associé à l'atome d'oxygène. L'énergie de PL maximum est alors de 2.1 eV. Cette limitation a été observée expérimentalement par différents auteurs [61, 62, 63].

Influence de la contrainte mécanique sur l'énergie de photoluminescence

Hofmeister *et al* [58] présentent également l'évolution du paramètre de maille dans la direction [111] en fonction de d_{cri} . Pour des nanocristaux de diamètre de coeur compris entre 2 nm et 33 nm, ils montrent que :

$$a_{[111]} = \frac{0.023}{d_{cri}} + 0.307 \text{ [nm]} \pm 1\% \quad (5.8)$$

On tire de Equ. 5.8 que les cristallites dont $d_{ini}=3.6$ nm ($3.3*1/0.91$) ont le même paramètre de maille que le silicium en masse. Cette taille est proche de la taille moyenne(d_{ini}) des nc-Si que nous utilisons. Sur la gamme allant de 2 nm à 33 nm, le paramètre n'évolue pas de plus de 4%. Au premier ordre, l'hypothèse de Delerue de prendre le paramètre de maille des nc-Si égal au paramètre de maille du silicium en masse est donc justifiée.

Sood *et al.* [64] présente la diminution des énergies d'émission de photoluminescence sous haute pression et permet donc d'évaluer l'évolution de l'énergie de PL en fonction du paramètre de maille $\frac{\Delta a_{[111]}}{a_{[111]}} = \frac{a_{[111]} - 0.3134}{a_{[111]}}$. Ledoux *et al* [3] présentent une correction de Equ. 5.5 utilisant Equ. 5.8, et donne une nouvelle expression pour l'énergie d'émission de PL :

$$E_{PL} = E_0 + \frac{3.73}{d_{cri}^{1.39}} + \frac{0.881}{d_{cri}} - 0.245 \text{ [eV]} \pm 0.12 \text{ eV} \quad (5.9)$$

Equ. 5.9 relie l'énergie de photoluminescence au diamètre de la phase cristalline de silicium pour un nanocristal recouvert d'une couche d'oxyde natif. De plus, **l'incertitude sur le paramètre de maille implique une incertitude sur l'énergie de PL de ± 0.12 eV.**

5.1.4 Processus de recombinaison des excitons : Le confinement quantique.

Le silicium est un semi-conducteur à gap indirect. La recombinaison radiative d'un exciton nécessite l'absorption ou l'émission d'un phonon de quantité de mouvement $\vec{k}_p$ afin que la conservation de la quantité de mouvement soit assurée. Un phonon est un mode de vibration du cristal se propageant selon un vecteur d'onde. Le phonon est dit *transverse* (T) (respectivement *longitudinal* (L)) si les vibrations des atomes sont perpendiculaires (respectivement parallèles) à la direction de propagation. Si on néglige la quantité de mouvement du photon :

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f + \zeta \vec{k}_p \quad (5.10)$$

$$E_{PL} = E_g - \zeta h\nu_p \quad (5.11)$$

Les vecteurs d'onde $\vec{k}_f$ et $\vec{k}_i$ sont respectivement associés au maxima de la bande de valence(BV) et au minima de la bande de conduction(BC). ζ vaut 1 si le phonon est émis et -1 si le phonon est absorbé. L'intervention du phonon dans un processus radiatif a deux effets sur l'émission :

1. L'énergie de PL est décalée par rapport à l'énergie de la bande interdite d'une valeur $\pm h\nu_p$.

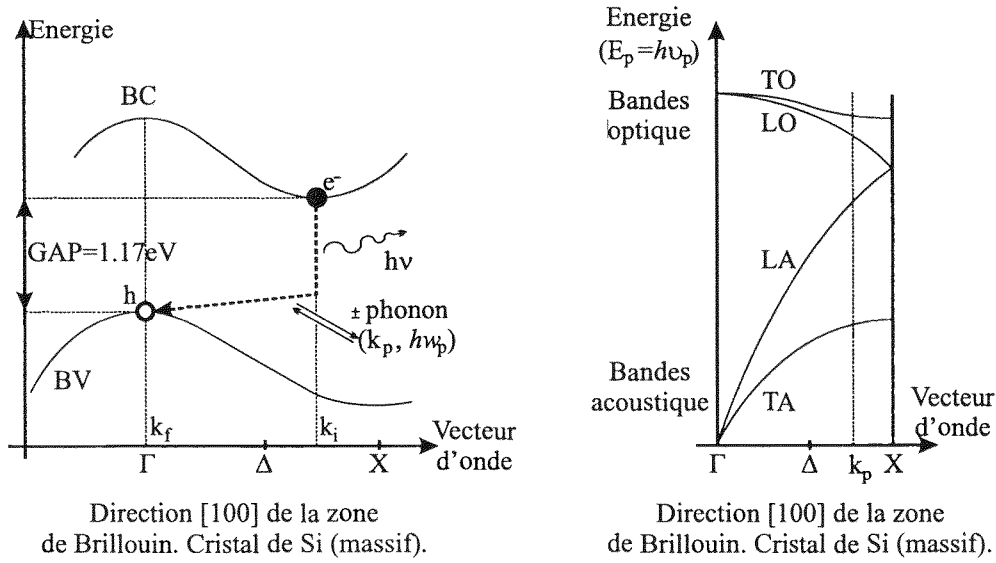


FIG. 5.3 – Partie gauche, structure de bande électronique schématique du silicium en massif. Partie droite, relation de dispersion pour l'énergie des phonons selon la direction cristallographique [100]. X est le point d'intersection entre l'un des axes principaux et la surface de la zone de Brillouin. Δ est le point à mi-chemin entre Γ et X. Pour plus de détail voir la Fig. 5.4.

2. Le processus nécessite l'intervention de trois particules, exciton, phonon et photon. Il est donc statistiquement moins probable qu'une transition directe ($\vec{k}_i = \vec{k}_f$). La recombinaison radiative a un temps de vie beaucoup plus long que pour un gap direct. Le temps de vie long du phénomène radiatif explique le faible rendement quantique de PL du silicium en volume (dans Equ.4.5, γ_{rad} petit devant γ_{Nrad}).

La transposition de ces résultats aux nanocristaux de silicium amène trois questions :

1. Le confinement quantique induit une localisation dans l'espace physique donc une délocalisation des états dans l'espace réciproque. Cela facilite-t-il le respect de la règle de conservation de la quantité de mouvement en dessous d'une taille de nc-Si ?
2. Comment le confinement spatial agit-il sur l'énergie des phonons ?
3. Quelle sont les phonons impliqués dans la recombinaison radiative d'un exciton, correspondant à quelles bandes et à quels vecteurs d'ondes ?

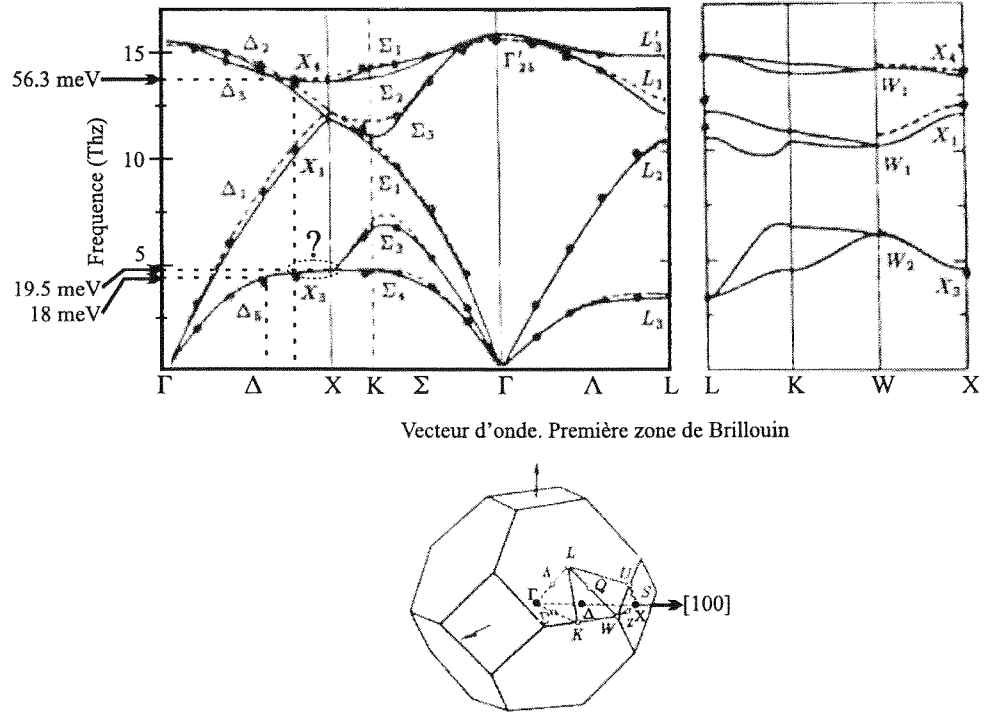


FIG. 5.4 – En haut, relation de dispersion des phonons du silicium en masse, théorique et mesurée. En bas, zone de Brillouin pour une maille cubique face centrée. Les figures sont tirées de la Ref. [65]. Γ correspond au centre de la zone de Brillouin.

Énergie des phonons

Le silicium a une structure diamant, donc cubique, faces centrées avec un motif comprenant deux atomes (1 en (000) et 1 en $(1/4, 1/4, 1/4)$). La présence de deux atomes par maille implique des bandes optiques et acoustiques pour la relation de dispersion de la fréquence de vibration. Fig. 5.3 présente la relation de dispersion (de manière schématique) pour la direction $[100]$ de la première zone de Brillouin. La Fig. 5.4 présente les bandes théoriques et mesurées pour le silicium en masse. La figure est tirée de la Ref. [65]. La définition des notations pour la zone de Brillouin est présentée dans la Fig. 5.4. Le réseau est symétrique par rotation de 90° autour de $[100]$ les deux bandes transverses selon la direction $[100]$, sont dégénérées. Les notations TO, TA, LO et LA signifient *transverse optique*, *transverse acoustique*, *longitudinal optique* et *longitudinal acoustique*.

Le calcul théorique des modes de vibration d'un cristal cubique s'effectue en le découpant en bloc de N^3 atomes. On utilise la condition aux limites dite de Born-Von Kerman qui introduit une périodicité(N) pour la vibration des atomes selon les trois directions de l'espace. Les états sont alors discrétisés au nombre de $3 * N^3$. En passant au cristal infini (N infini), on retombe sur une continuité d'états. Un nanocristal de 3.36 nm est constitué de 1000 atomes. Un diamètre du nanocristal est donc composé d'une dizaine d'atomes. On pourrait s'attendre à un effet de confinement spatial sur les énergies des phonons. Mais Paillard et al. [66] montrent par Raman que la modification de l'énergie du phonon TO selon la direction Γ est de l'ordre de 3%. **On suppose donc que la structure de bande des phonons pour le silicium nano-structuré est très proche de celle du silicium en volume** présenté dans la Fig. 5.4.

Des expériences de photoluminescence résonnante [67, 68, 69] donnent l'énergie des phonons permettant l'absorption et l'émission d'un photon d'énergie proche du gap optique. Les expériences sont réalisées sur du silicium poreux, à basse température, entre 2 K et 4.2 K, de façon à ce que les phonons ne puissent être que absorbés. On peut citer deux travaux :

1. Pour une énergie d'excitation de 1.611 eV($d_{cri}=4.35$ nm), Calcott *et al* [67, 68] voient principalement des phonons *transverses optique* (TO) d'énergie 56.3 meV (± 1.1) et des phonons *transverses acoustique* (TA) d'énergie 19.5 meV (± 1.5). Ils interprètent ces phonons comme ayant un vecteur d'onde selon l'axe [100].
2. Kovalev *et al* [69] ont trouvé des énergies de l'ordre de 56 meV pour TO et de 18 meV pour TA correspondant à des énergies de PL comprises entre 1.3 eV($d_{cri}=7$ nm) et 1.9 eV($d_{cri}=3.2$ nm).

Ces valeurs sont proches des énergies des phonons observées pour le gap indirect du silicium en masse. Ces énergies sont de 57.3 meV (± 0.4) pour TO et 18.2 meV (± 0.2) pour TA [70, 71]. Comme le montre la Fig. 5.3, le gap indirect du silicium en volume se situe entre les points Δ et X sur la direction [100]. Les phonons observés dans le cas du silicium nano-structuré sont également interprétés comme ayant un vecteur d'onde selon [100]. L'écart d'énergie entre le cas du silicium nano-structuré et le cas du silicium en volume est inférieur à 10%. Au regard de la Fig. 5.4, ce n'est pas étonnant puisqu'entre les points Δ et X, les bandes TO et TA sont plates. **L'énergie du phonon varie peu sur toute la gamme de vecteur d'onde. Il semblerait donc que si le confinement quantique augmente l'énergie de la bande interdite des nc-Si, en revanche les positions en terme de vecteur d'onde du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction varient peu par rapport au silicium en masse.**

Compétition entre processus assistés par phonons(PA) et processus non assistés par phonons (NP) :

Kovalev *et al* [69] ont également observés le ratio entre les processus sans phonons (NP, *No Phonon*) et avec phonons (PA, *phonon assisted*). NP/PA est mesuré pour des énergies d'émission entre 1.3 eV et 1.9 eV, indépendamment pour les phonons TO et TA. Ces énergies d'émission correspondent à des énergies de confinement E_c ($E_g - E_0$) comprises entre 0.13 eV et 0.73 eV. Ils montrent que le ratio NP/PA évolue en moyenne proportionnellement à $E_c^{2.31}$. Ils montrent également que pour E_c supérieur à 0.7 eV, les processus sont en majorité non assistés par phonons (NP/PA>1). La règle de conservation de la quantité de mouvement est alors brisée. Si on utilise la relation 5.9, la recombinaison des excitons pour des cristallites de diamètre cristallin(d_{cri}) inférieur (respectivement supérieur) à 3.33 nm s'effectue en majorité sans phonon (respectivement avec phonon). $d_{cri}=3.33$ nm implique un diamètre initial d_{ini} de 3.96 nm ce qui est de l'ordre de grandeur de nos distributions de taille.

Hybertsen [72] a calculé la taille critique départageant les deux processus NP et PA. Il donne une taille critique égal à 1.5-2 nm. Cette valeur est largement inférieure au diamètre moyen de nos distributions de tailles initiales (d_{ini}), de 3.36 nm.

En se fiant à ces deux travaux, on peut supposer que la recombinaison des excitons pour les diamètres de nanocristaux que nous utilisons est assisté par phonon.

5.1.5 Modélisation d'un spectre de PL

L'équation Equ. 5.9 relie l'énergie E_{PL} de PL au diamètre d'un nc-Si oxydé. Mais cette relation est statistique, elle donne l'énergie moyenne d'émission pour un diamètre de nc-Si. A chaque nc-Si de diamètre d_{cri} , on affecte un spectre d'émission gaussien [3] :

$$f_d(E) = \frac{1}{w\sqrt{\pi/2}} \cdot \exp\left(\frac{-2[E - E_{PL}(d_{cri})]}{w^2}\right) \quad (5.12)$$

Le spectre de photoluminescence $S(E)$ d'une distribution de taille $\varrho(d_{cri})$ est donné par :

$$S(E) = \alpha \int_0^\infty \varrho(d_{cri}) d_{cri}^3 f_d(E) dd_{cri} \quad (5.13)$$

α est le coefficient d'absorption. Le terme en d_{cri}^3 permet de tenir compte du volume d'absorption d'un nc-Si en fonction de son diamètre. En utilisant

l'Equ. 5.13, on montre qu'il est nécessaire de prendre une largeur à mi-hauteur de 0.25 eV ($w \cdot \sqrt{2 \ln(2)}$).

- La largeur à mi-hauteur de 0.25 eV a au moins deux origines indentifiées :
- L'incertitude sur l'énergie d'émission de ± 0.12 eV induit par l'incertitude sur la valeur des contraintes mécaniques dans un nc-Si.
 - L'énergie du phonon impliqué dans la recombinaison de l'exciton : au maximum ± 0.059 eV.

Cette valeur prend en compte la largeur intrinsèque d'émission de chaque nc-Si, ainsi que l'incertitude sur l'énergie de PL relative à un diamètre de nc-Si. On peut en déduire que la largeur à mi-hauteur intrinsèque d'émission d'un nc-Si est inférieure à 0.25 eV.

Cette valeur est cohérente avec les observations de J. Valenta *et al* [73]. Ils ont mesuré le spectre de photoluminescence de boîtes quantiques de silicium isolées et de dimensions nanométriques. La photoluminescence des boîtes observée se situe entre 1.55 eV et 2.05 eV. Pour une boîte quantique seule, le spectre d'émission est gaussien avec une largeur à mi-hauteur d'environ 0.13 eV.

On peut conclure que la couche de nanocristaux est composée d'émetteurs indépendants, chaque nanocristal, ayant une largeur à mi-hauteur intrinsèque de photoluminescence de l'ordre de 0.13 eV (ou de manière sûre, inférieure à 0.25 eV).

5.1.6 Temps de vie

Définitions (rappel et complément du § 4.1.1)

On rappelle quelques définitions. Si on considère n excitons créés à un instant t_0 (infiniment court) sans aucune interaction entre eux. La probabilité d'émission par unité de temps :

$$W = -\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} = \frac{1}{\tau} \quad (5.14)$$

On nomme également W le taux de recombinaison spontanée, qui est égal à l'inverse du temps de vie τ . On peut séparer les recombinaisons radiatives et non radiatives. Les processus radiatifs (indexés *rad*) et non radiatif (indexés *Nrad*) sont physiquement indépendants, donc statistiquement indépendants :

$$\frac{1}{\tau} = W = -\frac{1}{n} \left(\frac{dn_{rad}}{dt} + \frac{dn_{Nrad}}{dt} \right) \quad (5.15)$$

$$= W_{rad} + W_{Nrad} \quad (5.16)$$

$$= \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Nrad}} \quad (5.17)$$

Le rendement quantique de PL η s'écrit

$$\eta = \frac{W_{rad}}{W_{rad} + W_{Nrad}} \quad (5.18)$$

Classement : Luminescent, Non luminescent

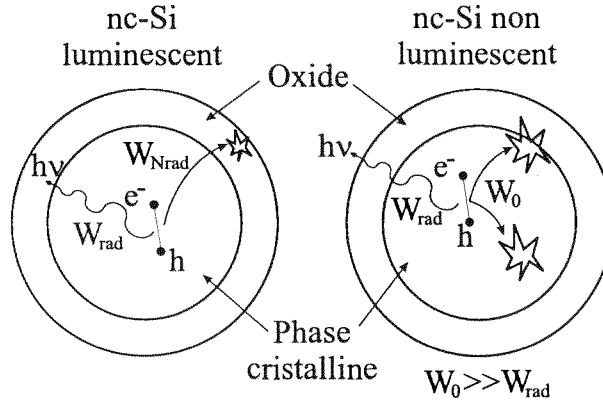


FIG. 5.5 – nc-Si dit luminescent à gauche et non luminescent à droite.

On considère les nanocristaux indépendants et ne contenant pas plus d'un exciton. On va raisonner pour une taille de nanocristal (une énergie de PL en première approximation). Chaque nanocristal est le siège d'une compétition entre un canal de recombinaison radiatif et un canal non radiatif(ou plusieurs). On sépare les nanocristaux en deux classes, les nc-Si dits *luminescents*(L) et les nc-Si dit *non luminescents*(NL). Par définition, un cristallite non luminescent contient un centre de recombinaison non radiatif tel que le taux de recombinaison non radiatif W_0 soit beaucoup plus rapide que le taux de recombinaison radiatif W_{rad} . Par exemple, les nc-Si contenant un défaut en masse ou à l'interface Si/oxyde (liaisons pendantes) sont considérés *non luminescents*. Pour une même énergie de PL, on considère que W_{rad} est identique pour les nc-Si *luminescents* et *non luminescents*. Il vient :

$$\tau_{NL} \approx \frac{1}{W_0} \quad (5.19)$$

$$\eta_{NL} \approx 0 \quad (5.20)$$

τ_L et η_L sont définis par Equ. 5.17 et Equ. 5.18. Si f_L est la fraction de cristallite luminescent, alors le rendement quantique s'écrit (5.20) :

$$\eta = f_L \frac{W_{rad}}{W_{rad} + W_{Nrad}} \quad (5.21)$$

La PL émise par un nc-Si *non luminescent* est éteinte au bout d'une dizaine à une centaine de nanoseconde. Le banc de mesure de décroissance temporel de PL ne permet une détection que pour des temps supérieurs à environ 200 ns. Nous ne mesurons donc que la décroissance de PL provenant des nc-Si dits *luminescents*.

Détermination du temps de vie moyen

La décroissance de la photoluminescence ne suit pas une loi de type exponentielle décroissante. Le modèle utilisé est une exponentielle étirée :

$$I_{PL}(t) = I_0 \exp \left(- \left(\frac{t - t_0}{\tau} \right)^\beta \right) \quad (5.22)$$

Mihalcescu [74] interprète cette forme de décroissance comme provenant d'une distribution de temps de vie radiatifs ($D(W_{rad})$) ou non radiatifs ($D(W_{Nrad})$) ou des deux.

Le temps de vie moyen n'est alors plus égal à τ . Le temps de vie moyen $\bar{\tau}$ est défini par le rapport entre l'intensité intégrée et l'amplitude initiale [74] :

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^\infty I_{PL}(t) dt}{I_{PL}(0)} \quad (5.23)$$

$\bar{\tau}$ est alors donné par :

$$\bar{\tau} = \frac{\tau}{\beta} \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \right) \quad (5.24)$$

Γ est la fonction Gamma (factoriel $(x-1)$ étendu au réel). Le modèle a donc 4 paramètres, t_0 , I_0 , τ et β . Comme on ne s'intéresse qu'à $\bar{\tau}$, t_0 peut être fixé arbitrairement.

5.1.7 Phénomènes à plusieurs excitons

Nous n'avons considéré dans la partie précédente que un seul exciton est créé dans un nc-Si. Si plusieurs excitons sont créés dans un même nc-Si, des effets de type Auger peuvent annihiler la PL. L'effet Auger consiste à transférer l'énergie de recombinaison d'un exciton à une tierce particule (e^- ou h).

Ce phénomène induit deux effets pour la PL :

1. Le rendement quantique est réduit lorsque la fluence de l'excitation augmente. La Ref. [75] montre de plus que pour de fortes fluences, des effets irréversibles sur le rendement peuvent intervenir. Même après un retour à basse fluence, *c.a.d.* $1\mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$ obtenu avec un laser YAG(266nm) pulsé à 10Hz, le rendement quantique ne revient pas à son niveau initial. Après un passage à $300\mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$ (respectivement $3000\mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$), le rendement est réduit de manière irréversible d'un facteur 3.5 (respectivement 30). Les expériences de PL doivent donc être réalisées avec des puissances d'excitation faibles. L'expérience de la Ref. [75] a été réalisée sur du Si-poreux. Les Ref. [76, 77, 78] présentent des résultats similaires.
2. Le flux maximum de photons que l'on peut obtenir d'une couche est égal au produit du taux de recombinaisons radiatives par le nombre de nc-Si *luminescents* par unité de surface N_L , $F_{max} = N_L * W_{rad}$.

5.1.8 conclusion

Nous disposons d'une loi simple reliant le diamètre de la phase cristalline des nc-Si à la longueur d'onde d'émission. **En jouant sur la distribution de taille des nc-Si, il est possible d'obtenir un spectre de PL avec un maximum situé entre 550 nm et environ 900 nm.** On résume dans la Fig. 5.6 les résultats des parties précédentes. On montre également dans la figure les diamètres de nc-Si que nous utilisons (d_{ini} entre 3 nm et 7 nm).

De plus, Ledoux *et al.* [3] ont montré qu'un nanocristal de silicium convenablement passivé pouvait avoir un rendement quantique de PL proche de 1.

Les nanocristaux de silicium sont donc de bon matériaux émetteurs :

- Ils présentent un bon rendement quantique de PL.
- En contrôlant le diamètre des nc-Si, on peut contrôler l'énergie de luminescence.

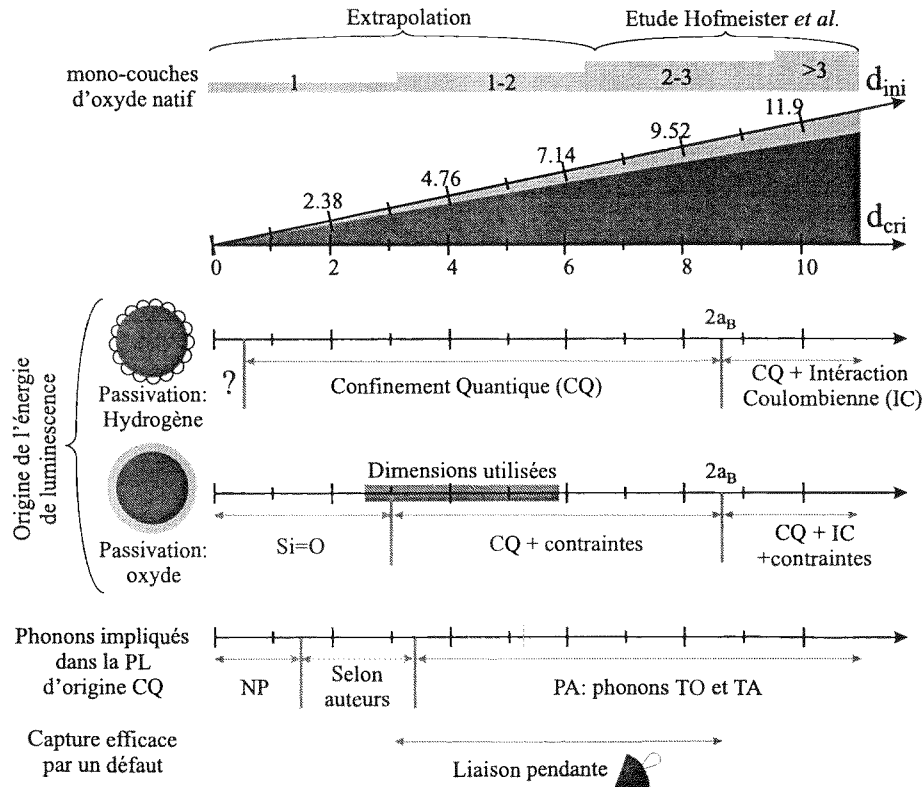


FIG. 5.6 – Origine physique de l'énergie de PL en fonction de la taille du coeur cristallin (d_{cri}) des nc-Si. Si les nc-Si sont oxydés naturellement, on a indiqué le diamètre initial d_{ini} , vu par TOFMS, correspondant à d_{cri} après oxydation.

5.2 Les indices des nanocristaux

Pour la modélisation et l'élaboration de structures à base de nanocristaux de silicium, il faut connaître leur indice optique. Par exemple, le champ dans un milieu stratifié est défini par les indices et les épaisseurs des couches.

Nous allons déterminer l'indice optique moyen $\underline{n}_{couche} = n_{couche} - i k_{couche}$ d'une couche de nanocristaux de silicium. Cet indice est un indice effectif. Il ne correspond pas à l'indice d'un nanocristal de silicium seul. Les couches de nc-Si présentent une certaine porosité. En la déterminant, nous déduisons de $\underline{n}_{couche}$ un indice optique moyen d'une couche dense de nc-Si ($\underline{n}_{nc-Si} = n_{nc-Si} - i k_{nc-Si}$), c'est à dire d'une couche de porosité nulle.

5.2.1 Les échantillons

Echantillon #	Substrat	Diamètre moyen (nm)	LMH (nm)	épaisseur (nm)
1	Silice fondue	2.49	0.82	33±7
2	InP	3.48	0.64	
3	InP	3.33	0.84	
4	InP	1.52	0.92	
5	Mica	3.25	0.87	9±2

TAB. 5.1 – Liste des échantillons de nc-Si utilisés pour la détermination de $\underline{n}_{\text{couche}}$ et $\underline{n}_{\text{nc-Si}}$. LMH indique la largeur à mi-hauteur et caractérise, avec le diamètre moyen, la distribution de taille. L'épaisseur des couches est déduite d'une mesure directe sur les échantillons (hauteur de marche).

Plusieurs échantillons ont été élaborés pour cette étude. Ils sont reportés dans la Tab. 5.1. Des mesures de spectres d'ellipsométrie ont été réalisés sur les échantillons #1-4. L'échantillon sur silice fondue a également permis de réaliser des mesures de transmission et de photoluminescence. La silice fondue est un diélectrique de faible indice optique, il permet d'obtenir la photoluminescence intrinsèque (approximativement) de couche en réduisant les effets d'interfaces.

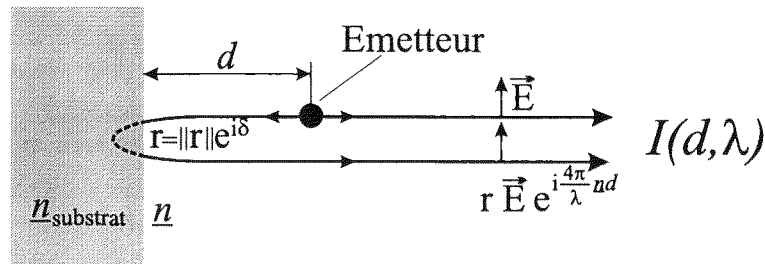


FIG. 5.7 –

L'intensité d'émission $I(\lambda, d)$ perçue pour un émetteur placé à une distance d d'une interface suit la loi $1 + ||r||^2 + 2||r||\cos(\frac{4\pi}{\lambda}\underline{n}(\lambda)d + \delta)$. La détection est ici selon la normale à l'interface (Fig. 5.7). r étant le coefficient de réflexion complexe à l'interface et δ le déphasage à la réflexion. $\underline{n}$ est l'indice à la longueur d'onde λ . Pour ne pas avoir de déformation de l'enveloppe spectrale d'émission, il faut avoir I indépendant de d pour toutes les longueurs d'onde

λ . Cette condition est possible si r est petit, donc si le contraste d'indice entre l'émetteur et le substrat est faible ($\underline{n} - n_{\text{substrat}} \ll \underline{n} + n_{\text{substrat}}$). Ce même faible contraste d'indice peut être dommageable pour l'ellipsométrie. C'est pourquoi les échantillons de #2 à #4 sont déposés sur InP. Comme tous les semiconducteurs, l'InP a un indice élevé ce qui permet d'obtenir un bon contraste d'indice entre la couche à analyser et le substrat. De plus, la fonction diélectrique de l'InP a une enveloppe spectrale très distincte de celle du silicium. l'InP est donc un excellent substrat pour une couche de nc-Si destinée à des mesures d'ellipsométrie. Les échantillons #1-4 ont été étudiés au moins trois mois après leur élaboration. Durant cette période, ils ont été conservés à l'air dans des conditions normales de température et de pression. Ce délai et ces conditions assurent la formation d'une couche d'oxyde natif à la périphérie des nc-Si. Après trois mois, on considère la couche d'oxyde stabilisée. La couche d'oxyde natif permet la bonne passivation nécessaire pour obtenir une forte photoluminescence [63]. Enfin, l'échantillon #5 a permis une détermination directe de la porosité. Le mica est un bon substrat pour l'imagerie AFM nécessaire à la détermination de la porosité. La procédure précise sera décrite par la suite. Les échantillons #1 et #5 sont déposés avec une marche. Les épaisseurs reportées pour ces deux échantillons dans la Tab. 5.1 sont déduites de mesures directes sur les échantillons (mesure d'une hauteur de marche par AFM). La Tab. 5.1 indique également les distributions de taille de chacun des échantillons.

5.2.2 Résultats expérimentaux

Le spectre d'ellipsométrie réalisé sur la couche de nc-Si déposée sur silice fondue (échantillon #1, Tab. 5.1) est reporté dans la Fig. 5.8. Dans la même figure, les résultats des meilleurs modèles utilisés sont également reportés. On peut les résultats obtenus en utilisant : soit un modèle d'indice de TL à un oscillateur, soit un modèle basé sur une BEMA avec les couples de matériaux a-Si/SiO₂ ou c-Si/SiO₂. Les paramètres des différents modèles ainsi que leur fonction d'erreur pondérée (Equ. 4.10) χ respective sont reportés dans la Tab. 5.2.

La minimisation de χ a été réalisée dans la plage spectrale allant de 270 nm à 690 nm. En dehors de cette plage, la mesure était trop bruitée. Les facteurs de pondération β_{Ψ} et β_{Δ} ont respectivement été pris égal à 0.9 et 0.1. Pour les modèles d'indice BEMA, les indices optiques du SiO₂ (silice fondue) sont tirés de Ref. [79] (page 760). Les indices optiques du silicium cristallin en masse (c-Si) sont tirés de Ref. [80]. Enfin, ceux du silicium amorphe (a-Si) sont issus de Ref. [81]. On constate que le modèle le plus proche des mesures

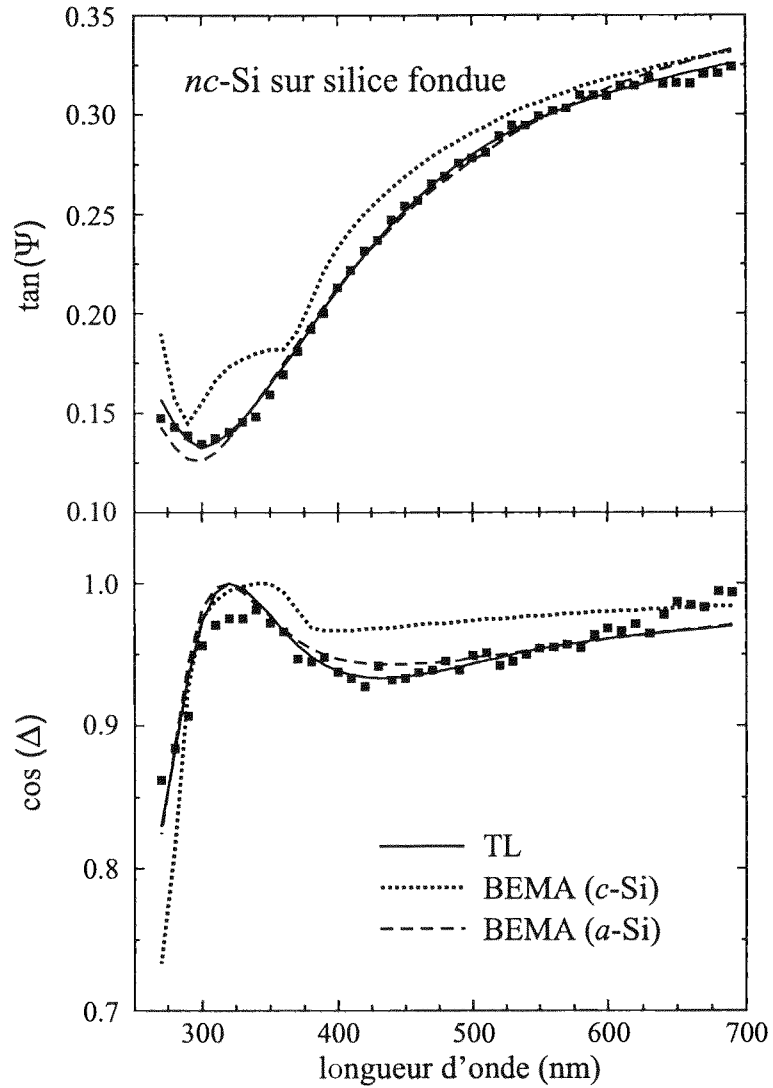


FIG. 5.8 – Spectre d'ellipsométrie mesuré et calculé pour l'échantillon #1 de nc-Si sur silice fondue. Les carrés représentent les points expérimentaux. La ligne continue est le résultat du *fit* #1 (Tab. 5.2) obtenu à partir du modèle de Tauc-Lorentz. La ligne discontinue correspond au mélange a-Si/SiO₂ par BEMA (*fit* #2 dans Tab. 5.2). La ligne pointillée correspond au mélange c-Si/SiO₂ par BEMA (*fit* #3 dans Tab. 5.2).

<i>fit #</i>	Modèle	épaisseur (nm)	χ
1	Tauc-Lorentz	35.8	0.0035
2	Bruggeman 83.05 % de SiO ₂ dans <i>a</i> -Si	27.7	0.005
3	Bruggeman 86.9 % de SiO ₂ dans <i>c</i> -Si	43.2	0.014

TAB. 5.2 – Comparaison entre les différents modèles d'indice optique utilisés pour modéliser le spectre d'ellipsométrie mesuré sur l'échantillon #1 (Fig. 5.8). χ est la fonction d'erreur pondérée (Equ. 4.10).

est celui basé sur Tauc-Lorentz.

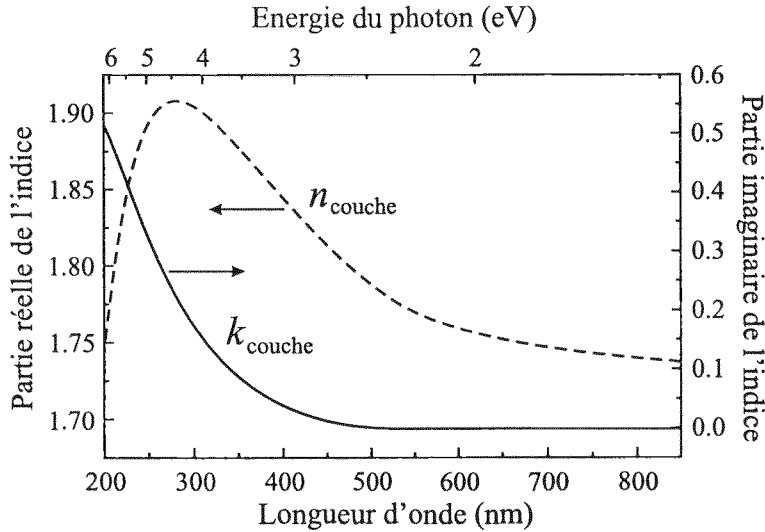


FIG. 5.9 – Cette figure présente l'indice optique moyen $\underline{n}_{couche} = n_{couche} + ik_{couche}$ de la couche de nc-Si, déposée sur silice fondue (Ech. #1), obtenu à partir d'un modèle de Tauc-Lorentz (*fit* #1).

La Fig. 5.9 présente l'indice optique moyen $\underline{n}_{couche}$ de la couche de nanocristaux de silicium déposé sur silice fondue (Ech. #1). Cette indice est déduit de la modélisation de la mesure du spectre d'ellipsométrie (Fig. 5.8) en utilisant un modèle de Tauc-Lorentz à un oscillateur pour l'indice optique. Les paramètres de TL ainsi que l'épaisseur de la couche donnant la fonction d'erreur pondérée la plus basse sont $A = 26.671$, $C = 6.036$, $E_0 = 6.508$ eV,

$E_g = 2.315$ eV, $\epsilon_1(\infty) = 2.004$ et $d = 35.8$ nm. d est l'épaisseur de la couche calculée. Elle est en accord avec l'épaisseur déduite de la mesure directe sur le même échantillon, 33 ± 7 nm. La valeur E_g pour l'énergie du gap signifie que l'absorption débute à 536 nm. La forme de l'enveloppe spectrale de n est une bosse avec un maximum à 281 nm.

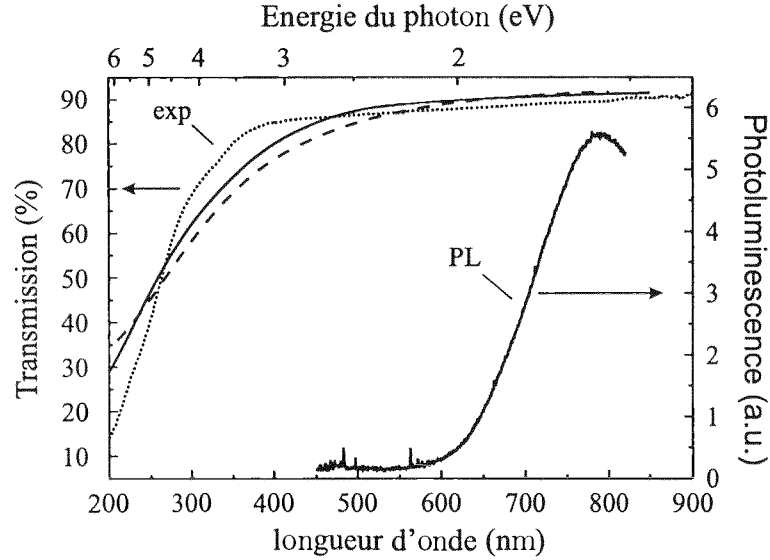


FIG. 5.10 – Les pointillés indexés exp représentent la courbe de transmission mesurée sur Ech. #1. La courbe continue indexée PL représente le spectre de photoluminescence de Ech. #1. La courbe continue dans la partie gauche représente la transmission théorique déduite des paramètres de *fit* #1 (Tauc-Lorentz). La courbe discontinue représente la transmission théorique déduite des paramètres de *fit* #2 (milieu effectif de Bruggeman).

La Fig. 5.10 montre le spectre de transmission réalisé sur Ech. #1. On le compare avec deux spectres théoriques déduit des paramètres de *fit* #1 et *fit* #2 (Tab. 5.2). On compare donc les transmissions théoriques obtenues en modélisant l'indice moyen de la couche par Tauc-Lorentz et par un mélange BEMA a-Si/SiO₂. Les deux spectres théoriques sont relativement équivalents. Leur différence est faible en comparaison à l'écart avec la courbe de transmission mesurée. Notamment, l'absorption théorique débute plus haut en longueur d'onde, au dessus de 530 nm, par rapport au seuil d'absorption mesuré par transmission, vers 400 nm. Le spectre de photoluminescence réalisé sur Ech. #1 est également reporté dans la Fig. 5.10. On constate que la plage d'absorption et la plage de photoluminescence sont clairement démarquées. Elles débutent respectivement au dessous de 400 nm et au dessus de 550 nm.

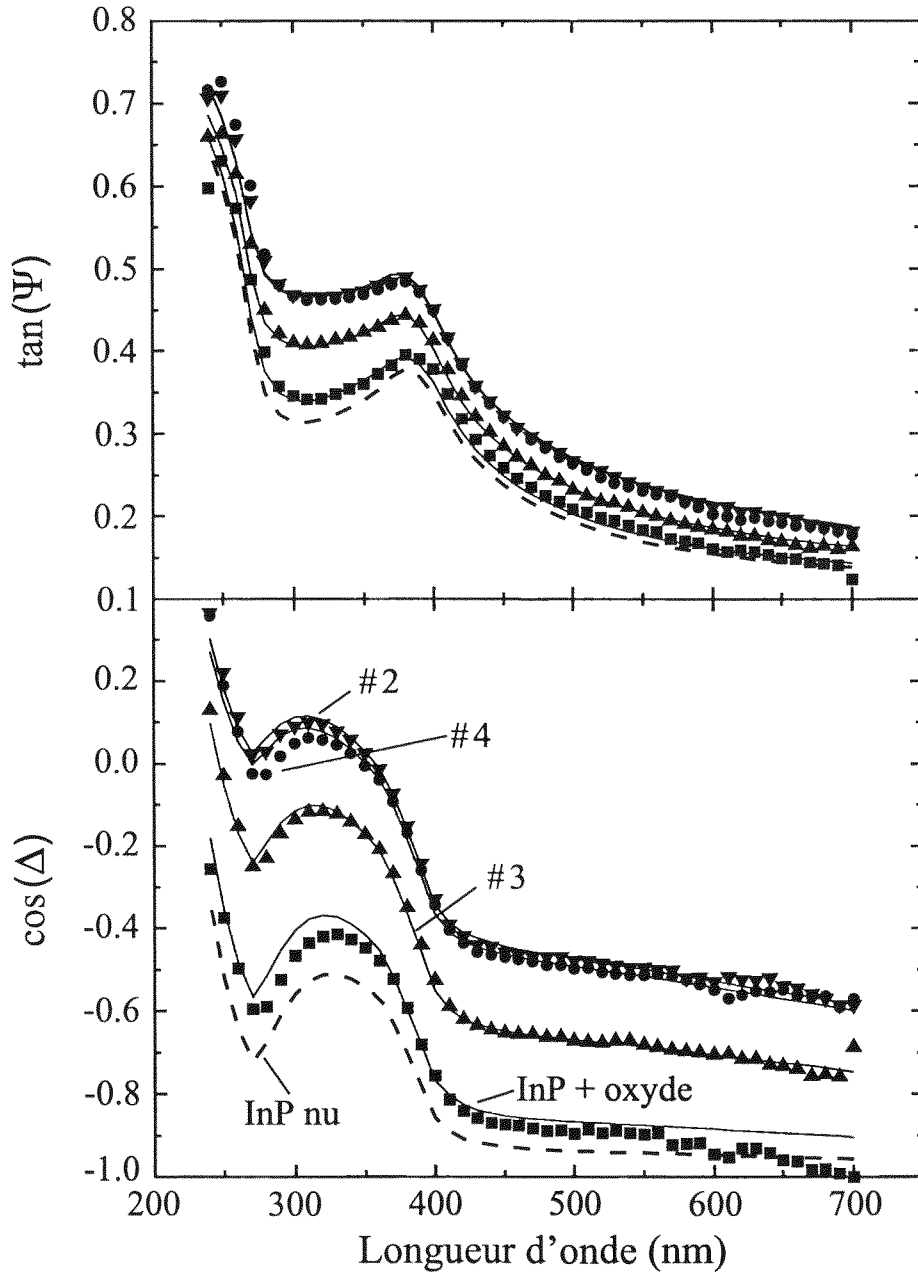


FIG. 5.11 – Spectres d'ellipsométrie mesurés et calculés pour les dépôts sur InP. Les triangles inversés ∇ , les triangles $\blacktriangle$ et les ronds $\bullet$ représentent respectivement les spectres mesurés sur les Ech. #2, Ech. #3 et Ech. #4. Les lignes continues sont issues du modèle utilisant un mélange BEMA de n_{couche} et de vide. La ligne discontinue indique le spectre théorique pour un substrat d'InP nu. Les carrés $\blacksquare$ représentent le spectre mesuré sur un substrat d'InP avec sa couche d'oxyde native et dépourvu de dépôt de nc-Si.

échantillon #	f_{vide} (%)	d (nm)	χ
2	19.25	12.17	0.0092
3	24.30	6.90	0.0092
4	28.82	12.37	0.013

TAB. 5.3 – Valeurs des paramètres d et f_{vide} pour les dépôts sur InP. d est l'épaisseur de la couche de nc-Si. f_{vide} est le pourcentage de vide dans le mélange BEMA vide/ $\underline{n}_{\text{couche}}$ (Fig. 5.9) modélisant la couche de nc-Si. χ est la fonction d'erreur pondérée (Equ. 4.10).

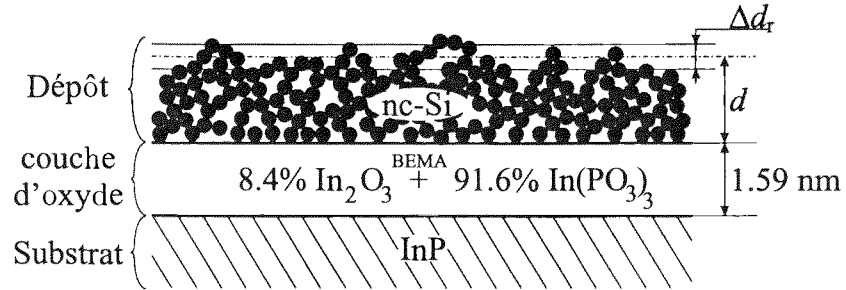


FIG. 5.12 – Modèle à deux couches utilisé pour les dépôts sur InP. Les paramètres de la couche d'oxyde sont fixes. d est l'épaisseur de la couche de nc-Si. Δd_r représente l'incertitude sur d lié à la rugosité de la couche.

Les données issues des mesures de spectres d'ellipsométrie sur les couches de nc-Si sur substrat d'InP, Ech. #2-4, sont reportés dans Fig. 5.11. Ces mêmes spectres sont interprétés par un modèle à deux couches. Le substrat d'InP est recouvert d'une couche d'oxyde natif puis du dépôt de nc-Si (voir Fig 5.12). L'épaisseur moyenne ainsi que l'indice de la couche d'oxyde natif de l'InP sont déterminés par ellipsométrie. La mesure est effectuée sur un substrat d'InP sans dépôt de nc-Si. La mesure est reportée dans la Fig. 5.11 (carré). L'épaisseur de la couche d'oxyde déduite de la mesure d'ellipsométrie est de 1.59 nm. L'indice de l'oxyde a été modélisé par un mélange BEMA d' In_2O_3 [82] et d' $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ [83]. Les contributions relatives sont 8.4 % pour In_2O_3 et 91.6 % pour $\text{In}(\text{PO}_3)_3$. La loi de dispersion pour l'InP peut être trouvée dans Ref. [80]. Le spectre d'ellipsométrie ainsi calculé est reporté dans la Fig. 5.11 (courbe indexé "InP + oxyde"). Les valeurs pour la couche d'oxyde ainsi déterminée (épaisseur, indice) sont considérées constantes pour tous les échantillons (#2-4) déposés sur InP, comme montré dans la Fig 5.12. Pour obtenir l'indice de la couche de nc-Si sur les substrats d'InP, un mélange de Bruggeman entre du vide et $\underline{n}_{\text{couche}}$ (Fig. 5.9) est utilisé. Les paramètres du

modèle, l'épaisseur d de la couche de nc-Si et le pourcentage de vide f_{vide} du modèle BEMA, sont reportés dans la Tab. 5.3 . Les spectres d'ellipsométrie calculés sont reportés dans Fig. 5.11 . La Tab. 5.3 donne également les valeurs des χ pour lesquelles les facteurs de pondération β_{Ψ} et β_{Δ} ont été pris égaux à 0.5 . Le spectre théorique pour un substrat d'InP nu, sans couche d'oxyde ni dépôt, est reporté dans la Fig. 5.11 (courbe discontinue indexé "InP nu") à titre de référence.

5.2.3 Détermination de la porosité

L'étude de la porosité de l'échantillon Ech. #5 a déjà été décrite dans la partie 2.1.5 . On rappelle juste que sans tenir compte de l'effet de la couche de rugosité, la porosité constatée est de 70.6 %. Nous conservons cette valeur pour la suite de l'étude.

5.2.4 Discussion

Tauc-Lorentz sur Ech. #1

Nous allons tout d'abord discuter des résultats obtenus sur l'échantillon #1. L'échantillon #1 sur silice fondue est le plus épais de tous. Cet échantillon a donc été choisi pour déterminer l'indice moyen d'une couche de nc-Si, $\underline{n}_{\text{couche}}$. Fig. 5.8 et les valeur de χ dans Tab. 5.2 montrent que **le modèle le meilleur pour la couche de nc-Si est celui basé sur Tauc-Lorentz, *fit* #1** . L'épaisseur obtenue par *fit* #1 est de 35.8 nm ce qui est proche des 33 ± 7 nm mesuré directement. Dans la présentation du modèle de TL, il est précisé qu'il était adapté aux semiconducteurs dans la gamme d'énergie autour de l'interbande. La Fig. 5.10 montre que la gamme d'énergie utilisé pour les spectres d'ellipsométrie est en accord avec cette condition. En effet, les seuils en énergie de PL et d'absorption se situent dans la gamme d'énergie de notre ellipsomètre. Un modèle de TL avec plus d'un oscillateur a été testé. Le χ associé n'est pas réduit. Les partie réelle n_{couche} et imaginaire k_{couche} de la dispersion de la couche de nc-Si ($\underline{n}_{\text{couche}}$) sont reportées dans la Fig. 5.9. La dispersion calculée est présentée de 200 nm à 850 nm. Mais la plage de longueur d'onde utilisée s'étend de 270 nm à 690 nm. Les valeurs pour la dispersion en dehors de cette plage sont une extrapolation du modèle. Si pour les grandes longueurs d'onde, cette extrapolation est justifiée, n_{couche} varie peu et k_{couche} est nul, la validité de l'extrapolation dans les petites longueurs d'onde, donc les grandes énergies, est plus délicate. En effet, la valeur du paramètre $E_0 = 6.508$ eV ($\lambda=190.5$ nm) est en dehors de la gamme d'énergie scrutée par l'ellipsomètre. Ce paramètre est donc "flottant" car uniquement

contraint par les pentes des dispersions de n et k . Une faible erreur sur ces pentes dans la gamme de longueur d'onde accessible à l'ellipsomètre peut entraîner une importante variation de E_0 , donc de la valeur des indices en dehors de la plage de longueur d'onde scrutée.

L'échec des Modèles BEMA

Une couche de nanocristaux est un agrégat poreux de sphères de silicium cristallin recouvert d'une couche d'oxyde natif [58]. C'est pourquoi une description de $\underline{n}_{couche}$ pour Ech. #1 a été tentée en utilisant un modèle BEMA de deux ou trois matériaux comme il est habituellement fait pour décrire l'indice du silicium poreux (p-Si) [85, 86, 87]. Les composants utilisés sont la silice fondue [79] (SiO_2), le silicium amorphe [81] (a-Si), le silicium cristallin en masse [80] (c-Si), le silicium polycristallin à grain fin [84] (pc-Si) et le vide. Les paramètres de fit et les courbes issues des meilleurs mélanges à deux composants ont été reportés respectivement dans la Tab. 5.2 et la Fig. 5.8. Le mélange c-Si/ SiO_2 (*fit* #3) est mauvais. χ n'est pas amélioré en ajoutant du vide en troisième élément. Ce résultat montre qu'un mélange BEMA contenant le c-Si ne permet pas de modéliser les mesures ellipsométriques. L'échec de ce modèle s'explique par la présence de structures dans la dispersion du c-Si alors que la dispersion de $\underline{n}_{couche}$ et $\underline{k}_{couche}$ ne présente aucune structure hormis un seul pic large. On appelle structures les différents maxima locaux dans une courbe. La Fig. 5.13 montre que $\underline{n}_{c-Si}$ et $\underline{k}_{c-Si}$ ont chacun deux maxima dans la plage 300 nm 400 nm. Le même problème s'est présenté en utilisant le mélange pc-Si/ SiO_2 .

Le Mélange BEMA de a-Si et de SiO_2 mène une modélisation des mesures ellipsométriques plus acceptable que les mélanges précédents. Toutefois la valeur de l'épaisseur déduite de ce modèle est de 27.7 nm ce qui est beaucoup plus petit que la valeur issue de la mesure directe. Les modèles basés sur TL et sur le mélange BEMA a-Si/ SiO_2 mènent tous deux à une approximation équivalente de la courbe de transmission mesurée sur Ech. #1 (Fig. 5.10). La comparaison des spectres de transmission ne peut donc pas être utilisée pour faire la part des deux modèles. L'accord raisonnable du modèle BEMA peut être compris. En effet les courbes de dispersion de la partie réelle de a-Si et de $\underline{n}_{couche}$ sont semblables. Elles présentent toutes deux une bosse mais celle de $\underline{n}_{couche}$ est décalée dans le bleu (Fig. 5.13). L'indice du SiO_2 augmente lui de manière régulière avec la réduction de la longueur d'onde. Le mélange par BEMA de a-Si avec SiO_2 provoque à la fois la réduction de l'indice de a-Si et le décalage de la bosse de a-Si dans le rouge. Pour obtenir une position acceptable pour la bosse du mélange, il faudrait ajouter

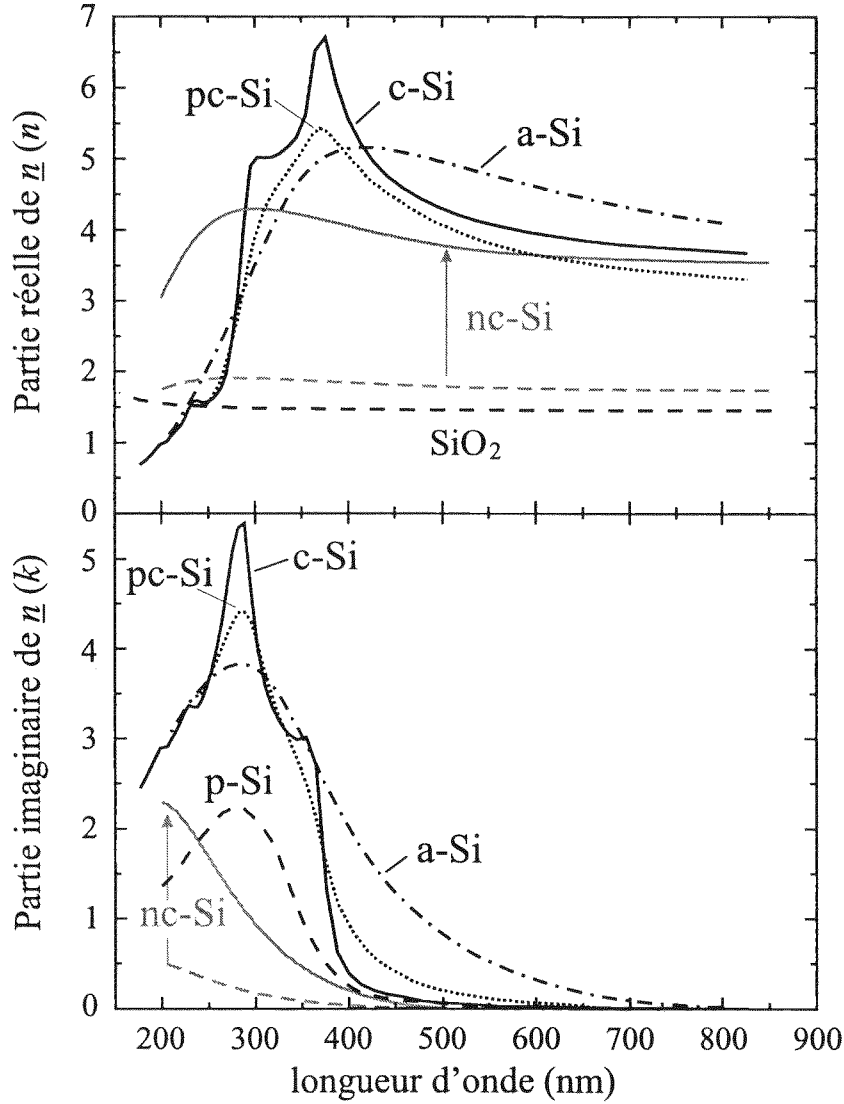


FIG. 5.13 – Dispersion de la partie réelle, panneau du haut, et imaginaire, panneau du bas, des indices optiques du silicium amorphe [81] (mixte noir, a-Si), du silicium cristallin [80] (continu noir, c-Si), du silicium polycristallin à grain fin [84] (pointillé, pc-Si). n_{couche} est en trait discontinu gris. Il est identique à la courbe Fig. 5.9. En trait continu gris sont représentées les valeurs hypothétiques de n_{ncsi} . Les flèches indexées nc-Si montrent l'évolution de n_{couche} en n_{ncsi} par retrait de la porosité. L'indice réel de la silice fondue [79] (SiO_2) est en trait discontinu. Enfin l'indice complexe du silicium poreux (p-Si) à 79% [8] est en trait discontinu noir.

une grande proportion de SiO_2 à a-Si. Mais ce même ajout provoquerait une réduction de l'indice trop importante par rapport aux valeurs de $\underline{n}_{\text{couche}}$. L'ajout du vide en troisième composante n'améliore pas le χ . En effet, l'ajout de vide ne fait qu'amplifier le problème. Il provoque une réduction de l'indice du mélange sans décaler la bosse de a-Si.

On peut connaître les fractions d'oxyde natif et de vide composant une couche :

- Les images HRTEM montrent que l'oxyde natif représente 50 % du volume total d'un nc-Si.
- Notre mesure de porosité donne une valeur de 70,6 % de porosité.

Mais ces valeurs ne sont pas compatibles avec les fractions trouvées en modélisent la couche avec un mélange SiO_2 /a-Si/vide. Les fractions minimisant le χ pour le modèle BEMA ne représentent donc pas les fractions réelles des matériaux composant la couche, mais de simples paramètres permettant de provoquer la translation d'une bosse

Ces résultats prouvent que les indices des nanocristaux de silicium sont différents des indices du silicium en masse, c-Si, a-Si et pc-Si. Utiliser un mélange BEMA avec des indices du silicium en masse n'a donc pas de sens. Le mélange BEMA n'est pas adapté puisque nous n'avons aucune idée de l'indice des matériaux composant le mélange.

Consistance de $\underline{n}_{\text{couche}}$

Nous allons maintenant montrer que $\underline{n}_{\text{couche}}$ est consistant avec les mesures de spectres d'ellipsométrie réalisés sur substrat d'InP. Les indices optiques ainsi que les épaisseurs des Ech. #2-4 sont obtenus en utilisant un modèle BEMA pour la couche de nc-Si. Le modèle BEMA est un mélange de $\underline{n}_{\text{couche}}$ et de vide. Contrairement à l'étude réalisée pour Ech. #1, le modèle BEMA est maintenant utilisable puisqu'il fait intervenir $\underline{n}_{\text{couche}}$ qui représente de manière acceptable la contribution des nanocristaux. La fraction de vide indique simplement l'évolution de la porosité d'un échantillon par rapport à un autre. Cette fraction de vide peut être négative puisque $\underline{n}_{\text{couche}}$ est l'indice moyen d'une couche de nc-Si poreuse. Même si les distributions de tailles varient d'un échantillon à un autre (Tab. 5.1), Tab. 5.3 et Fig. 5.11 montrent que le modèle mène à une bonne minimisation du χ . $\underline{n}_{\text{couche}}$ est donc consistant avec les dépôts sur InP. Pour déterminer l'épaisseur optique d'une couche de nc-Si, on pourra utiliser un mélange BEMA de $\underline{n}_{\text{couche}}$ et de vide.

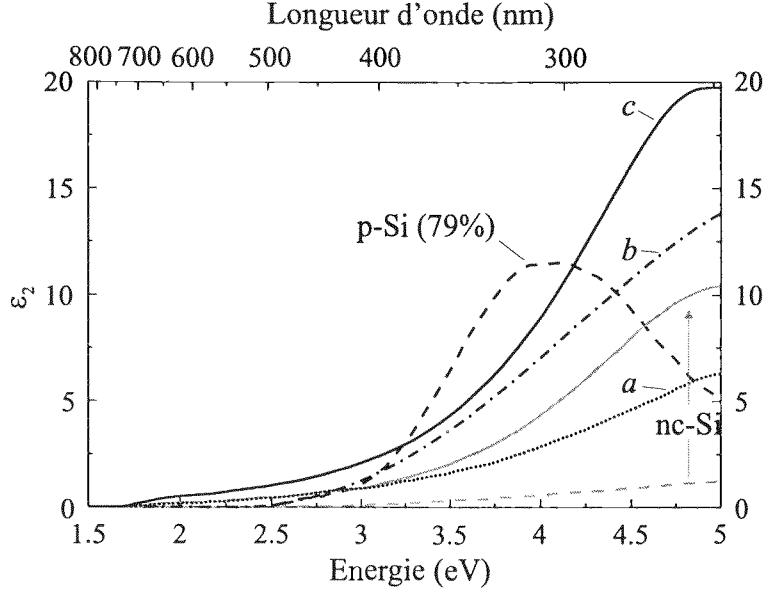


FIG. 5.14 – Dispersion de la partie imaginaire de la constante diélectrique ϵ_2 . En trait discontinu gris, partie imaginaire de $\underline{n}_{\text{couche}}^2$. En trait continu gris, partie imaginaire de $\underline{n}_{\text{nc-Si}}^2$. La courbe en trait discontinu noir indexé p-Si correspond à du silicium poreux avec une porosité de 79% [8]. Les courbes noires continue, en pointillé et mixte sont présentées par Charvet *et al.* dans la Ref. [19]. Elles correspondent à la phase nanocristalline de *clusters* de Si dans du SiO_x . La taille moyenne de la distribution de taille des nanocristaux augmente de *a* à *c*.

Détermination de $\underline{n}_{\text{nc-Si}}$

La Fig. 5.15 résume les étapes permettant d'obtenir un indice $\underline{n}_{\text{nc-Si}}$ correspondant à l'indice d'une couche de nc-Si de porosité nulle. Pour cela, il faut déterminer la porosité moyenne d'un dépôt. A partir de cette porosité et de l'indice de la couche poreuse ($\underline{n}_{\text{couche}}$), par un calcul BEMA inverse (BEMA^{-1}), on en déduit $\underline{n}_{\text{nc-Si}}$. La porosité moyenne est obtenue à partir de l'échantillon #5. L'épaisseur mesurée par AFM de cette échantillon vaut 9 nm. Cette épaisseur n'autorise donc que de 3 à 6 monocouches de nc-Si au vu de la distribution de taille des nanocristaux (Tab. 5.1). Pour un nombre de couches aussi faible, la couche de rugosité induit une augmentation de la porosité apparente. La porosité de l'Ech. #5 ($p_{\text{ech. \#5}}$) correspond à la porosité moyenne d'une couche de 9 nm d'épaisseur, $p_{d=9}$ est donc supérieure à la porosité moyenne du coeur de la couche. Or $\underline{n}_{\text{couche}}$ est déterminée sur une couche de ~ 36 nm d'épaisseur pour laquelle

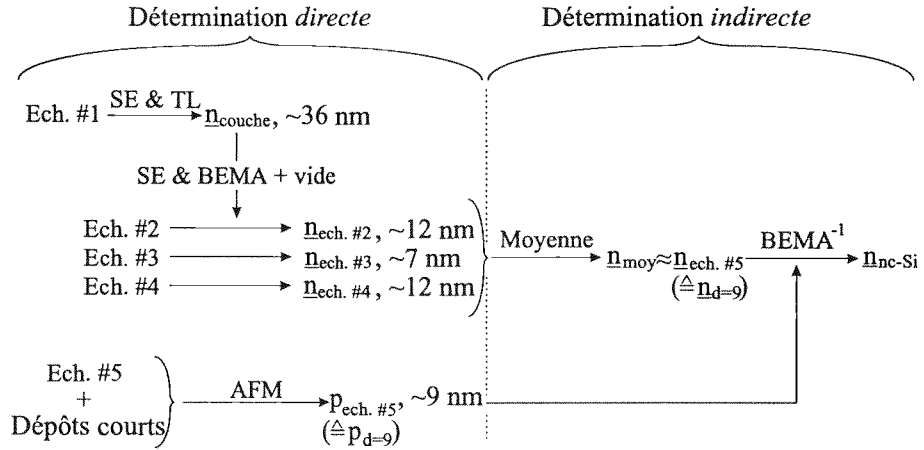


FIG. 5.15 – Étapes pour obtenir l'indice d'une couche de nc-Si dense (n_{nc-Si}), *c.a.d.* avec une porosité nulle, à partir de n_{couche} . SE est l'abréviation pour spectres d'ellipsométrie, TL pour Tauc-Lorentz, BEMA pour Milieu effectif de Bruggeman.

la couche de rugosité n'a donc que peu d'influence sur la porosité totale. n_{couche} ne peut pas être considéré comme une bonne approximation de l'indice de l'échantillon #5. Les échantillons. #2-4 ont des épaisseurs plus comparables à celle de l'échantillon #5 (Fig. 5.15). On suppose donc que l'indice de l'échantillon #5 ($n_{ech. \#5}$) vaut la moyenne (n_{moy}) des indices des échantillons #2-4. La Tab. 5.3 montre que la porosité des échantillons #2-4 est bien inférieure à la porosité de l'échantillon #1. Ayant la porosité de l'échantillon #5 ainsi qu'une approximation de son indice, on en déduit la loi de dispersion de n_{nc-Si} . Au vu des fortes suppositions effectuées dans le raisonnement ainsi que de la non linéarité du modèle BEMA, cette valeur ne doit être considérée que comme une valeur indicative. n_{nc-Si} correspond à l'indice des nanocristaux de silicium avec leur couche d'oxyde natif.

Informations sur la structure de bande

On peut comprendre le manque de structure de n_{couche} . Deux effets peuvent jouer. Premièrement, le confinement quantique provoque une modification du diagramme de bande, qui se traduit notamment par l'augmentation de l'énergie de bande interdite pour des nanocristaux d'une taille inférieure à 7 nm. Une augmentation de l'énergie de bande interdite provoque un décalage dans les hautes énergies de la photoluminescence. De la même manière, la limite à l'absorption doit se décaler vers les hautes énergies. Deuxièmement, l'indice optique mesuré est le résultat du produit de convolution entre l'in-

dice associé à une taille de nc-Si et la distribution de taille de la couche. Même si la dispersion des constantes optiques pour une taille de nanocrystal est structurée comme pour c-Si, la distribution de taille mène à un lissage de l'indice moyen d'une couche de nc-Si.

La Fig. 5.14 permet la comparaison entre les différents indices du silicium dans une phase nanocrystalline que l'on peut trouver dans la littérature. Les valeurs du silicium poreux (p-Si) avec une porosité de 79% sont tirées de l'article de Thei β [8]. La grande différence entre nos valeurs et celle du p-Si semble indiquer que la fraction de phase nanocrystalline du silicium poreux ne contraint pas la valeur de la constante diélectrique du silicium poreux. Toutefois, Filippo *et al* [88] ont déterminé par spectro-réfectométrie les indices d'un échantillon de silicium poreux (70%) sur la gamme 70 nm-850 nm. Ils constatent un décalage dans le bleu du maximum de la constante diélectrique de quelques dixième de eV. Le décalage est donc moins prononcé que dans notre étude. Filippo *et al* relie ce décalage à l'augmentation de l'énergie de bande interdite de la fraction nanocrystalline du p-Si. Dans la Fig. 5.14, les courbes indexées *a*, *b* et *c* correspondent aux constantes diélectriques de nanocristaux de silicium obtenues par Charvet *et al.* [19]. Elles doivent être comparées à $\epsilon_2^{\text{nc-si}}$ car elles correspondent à la constante diélectrique de la phase nanocrystalline du silicium (sans couche d'oxyde native et sans porosité). Les spectres de PL rapportés par Charvet *et al.* respectifs aux trois échantillons sont centrés à 789 nm, 815 nm et 855 nm. Ces échantillons semblent donc avoir des distributions de taille décalées vers de plus gros diamètres que dans notre cas. Les courbes indexées *a*, *b* et *c* montrent le même décalage dans les hautes énergies que celui constaté sur nos propres échantillons.

5.3 La photoluminescence

5.3.1 Emetteur non Lambertien

La présence d'une cavité ou d'un miroir modifie la distribution angulaire d'émission. Pour évaluer cet effet dans le cas des nanocristaux de silicium, il est nécessaire de connaître la distribution angulaire de photoluminescence d'une couche libre.

La méthode expérimentale est décrite dans la partie § 4.1.3. La grandeur mesurée est l'intensité intégrée du spectre de PL, $I_{\text{int}}^{\text{normalisé}}$, définie par l'équation Equ. 4.8. Des couches de tri (8-hydroxyquinolate) d'aluminium (Alq_3) sont utilisées pour valider la méthode expérimentale car il a été montré qu'il respecte la loi de Lambert [89, 90].

Introduction à la loi empirique de Lambert

La loi de empirique de lambert prévoit une évolution de l'intensité d'émission d'une couche en cosinus de l'angle d'observation :

$$I(\theta, \lambda) = I_0(\lambda) \cos(\theta) \quad (5.25)$$

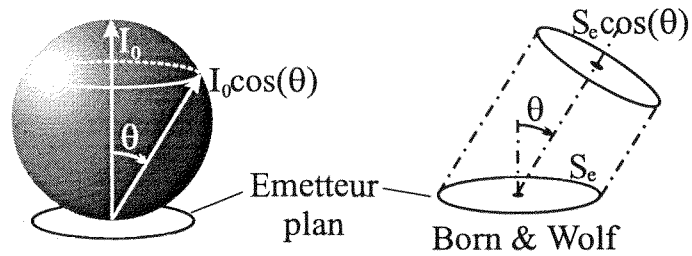


FIG. 5.16 – Loi empirique de Lambert

I_0 est l'intensité émise selon la normale à la surface de l'émetteur.

Born & Wolf [91] justifient cette loi pour une couche d'épaisseur nulle : $I(\theta)$ doit être proportionnelle à la surface projetée $S_e \cos(\theta)$. Toutefois, ils n'expliquent pas physiquement pourquoi cette grandeur doit être préférée à la surface de l'émetteur S_e . L'annexe § C présente l'approche de Born & Wolf et montre que notre montage de détection de PL est adapté à la mesure de la résolution angulaire de PL.

Bien que la loi de Lambert soit généralement vérifiée pour les émetteurs en couche, nous avons observé une émission isotrope pour les couches de

nc-Si. Nous nous sommes donc attachés à proposer un modèle approchant la loi empirique de Lambert, et nous permettant de discuter du cas d'une couche de nc-Si. Notre modèle est basé sur l'effet de l'interface se situant entre la couche d'émetteur et l'air : la loi empirique de Lambert est approchée par une loi déduite de la loi de Snell-Descartes. La couche d'émetteurs n'est pas considérée d'épaisseur nulle. Mais nous allons tout d'abord présenter les résultats des expériences.

Echantillons

Quatre échantillons sont utilisés. Deux échantillons de nc-Si sont déposés sur silice fondue (Ech. #6-7). Les deux échantillons d'Alq₃ (Ech. #8-9) sont déposés sur lame de verre.

Echantillon #	Substrat	Diamètre moyen (nm)	LMH (nm)	épaisseur (nm)
6	Silice fondue	3,42	0,81	52 - 75
7	Silice fondue	3,34	1,31	20,7

TAB. 5.4 – Dépôts de nc-Si. Pas de sélection en taille sur ces échantillons. Les distributions de taille sont non gaussiennes. LMH correspond à la largeur à mi-hauteur. Le diamètre moyen correspond à la médiane de la distribution de taille. L'épaisseur des couches est déduite d'une mesure directe sur les échantillons (§ 4.4.3).

Les deux dépôts de nanocristaux utilisés sont non triés en taille. La distribution de taille du dépôt correspond à la distribution de taille naturelle du jet de particules (§ 2.1). La Tab. 5.4 donne les caractéristiques des dépôts. La sélection en taille n'est pas utilisée afin d'obtenir des dépôts épais, donc pour favoriser le signal de PL. Les épaisseurs sont déduites d'une mesure de hauteur de marche (§ 4.4.3). Les deux échantillons ont vieilli dans des conditions de température et de pression ambiante. Ils sont utilisés plus de trois mois après leur élaboration. Cette durée de vieillissement assure une bonne passivation, donc un fort signal de PL. La Figure Fig. 5.17.b montre la PL de l'échantillon Ech. #6 visible à l'œil nu.

L'expérience de notre laboratoire sur l'Alq₃ nous a amenés à l'utiliser comme matériau témoin. En effet, B. Masseneli[89] a montré qu'une couche d'Alq₃ avait un comportement lambertien. Enfin, l'Alq₃ présente l'avantage par rapport à d'autres matériaux organiques de ne pas se dégrader même

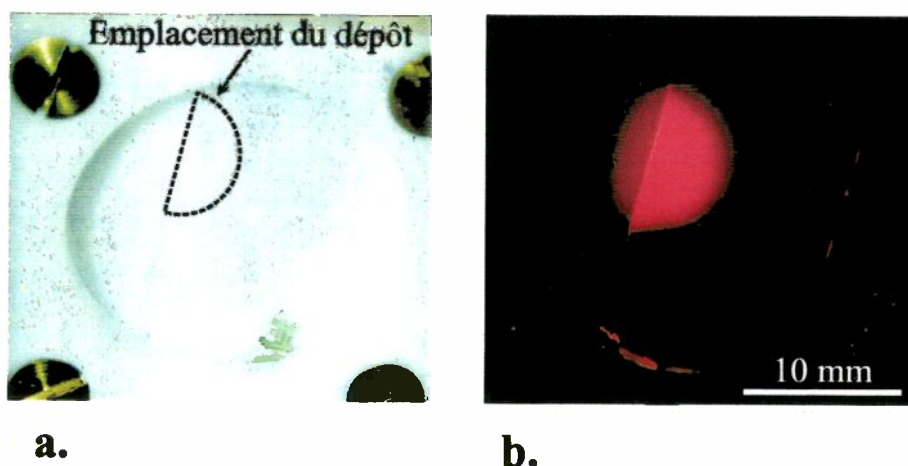


FIG. 5.17 – La photo de gauche montre l'échantillon Ech. #6 dans sa boîte de transport. Le dépôt est entouré. La photo de droite montre la PL visible à l'oeil nu. La source d'excitation est une simple lampe UV dont l'émission est centrée à 254 nm. Les deux photos sont de la même taille.

Echantillon #	Substrat	colorant	épaisseur
P1	verre B270	Non	60 nm
P2	lame de verre	DCM1	20-30 μm

TAB. 5.5 – Dépôt de tri (8-hydroxyquinolate) d'aluminium (Alq_3). #P2 est dopé au DCM1.

sous de fortes intensités lumineuses. On peut donc considérer que l'intensité de PL reste stable au cours des expériences.

Les échantillons ont été réalisés au LEOM par J. Tardy. Les poudres d' Alq_3 et de DCM1 sont achetées chez Aldrich. La poudre d' Alq_3 est pure à 99,995% et est utilisée sans être davantage purifiée. L'échantillon #P1 est déposé sur un substrat de verre B270 Schott. #P1 est sans colorant. La couche a été déposée par évaporation d'une poudre d' Alq_3 par effet Joule à la pression 10^{-6} mbar. Son épaisseur de 60 nm a été déterminée *in situ* à l'aide d'une balance à quartz.

L'échantillon #P2 contient un colorant laser, le 4-(dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(p-diméthylaminostryryl)-4H-pyran (DCM1). Le dépôt est obtenu comme suit. On mélange 1 g de poudre d' Alq_3 pour 0,5 g de DCM1 dans 10 mL de poly(méthylmétacrylate) (PMMA) en solvant à 4%. Le PMMA est une résine transparente dans le visible. Une goutte de ce mélange est ensuite

déposée sur une lame de verre (lame de microscope) et séchée. On obtient un dépôt d'Alq₃ dopé DCM1 dans une matrice de PMMA. L'épaisseur de la couche est estimée entre 20 μm et 30 μm .

La Fig. 5.18 montre une comparaison entre les spectres d'absorption et de photoluminescence des échantillons de nc-Si (figure du haut), et des échantillons d'Alq₃ (figure du bas). Les spectres de photoluminescence sont corrigés de la réponse optique de la détection. Ils sont présentés pour une détection selon la normale à la surface des échantillons. Afin d'être comparés entre eux, les spectres de PL sont présentés avec leurs maxima arbitrairement fixé à l'unité. Les spectres de transmission donnent une information sur l'absorption des couches :

- Dépôts de nc-Si : Le seuil d'absorption de la silice fondue se trouve en dessous de 200 nm. Le substrat n'a donc pas d'influence sur l'absorption. L'évolution de la courbe de transmission suit l'évolution de l'absorption (la Réflectivité varie peu).
- Echantillon #P1, la singularité à 395 nm dans le spectre de transmission correspond au maximum de la partie complexe de l'indice présenté dans la référence [89]. La coupure à partir de 350 nm est due au substrat B270.
- Echantillon #P2 : Le début de l'absorption observée à 575 nm correspond à l'absorption du DCM1. L'absorption du DCM1 est ensuite relayée par l'absorption de l'Alq₃ puis par celle de la lame de verre (vers 320 nm).

Photoluminescence de l'Alq₃

L'Alq₃ est un polymère à liaisons conjuguées [92], *i.e.* à conjugaison de liaisons faibles π [93]. Pour l'Alq₃, la différence d'énergie entre l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie (LUMO) est située entre 2,7 eV [94] et 2.8 eV [95] selon les références. Ces valeurs, 459 nm et 443 nm, correspondent au début de l'absorption observée sur l'échantillon #8 (Fig.5.18). Burrows *et al* [94] donne 2.3 eV pour l'énergie du niveau excitonique responsable de la PL. Cette valeur, 539 nm, correspond approximativement à la position du pic de PL observé sur l'échantillon #P1. Contrairement à l'échantillon #P1, la photoluminescence de l'échantillon #P2 provient du DCM1. Un photon absorbé par l'Alq₃ crée un exciton qui est transféré à un centre coloré DCM1. Ce transfert de charge est dit de Forster [96]. Le transfert de Forster est possible car l'émission de PL de l'Alq₃ recouvre en partie le pic d'absorption du DCM1 comme on peut l'observer sur la Fig. 5.18. L'exciton une fois piégé dans le DCM1 se

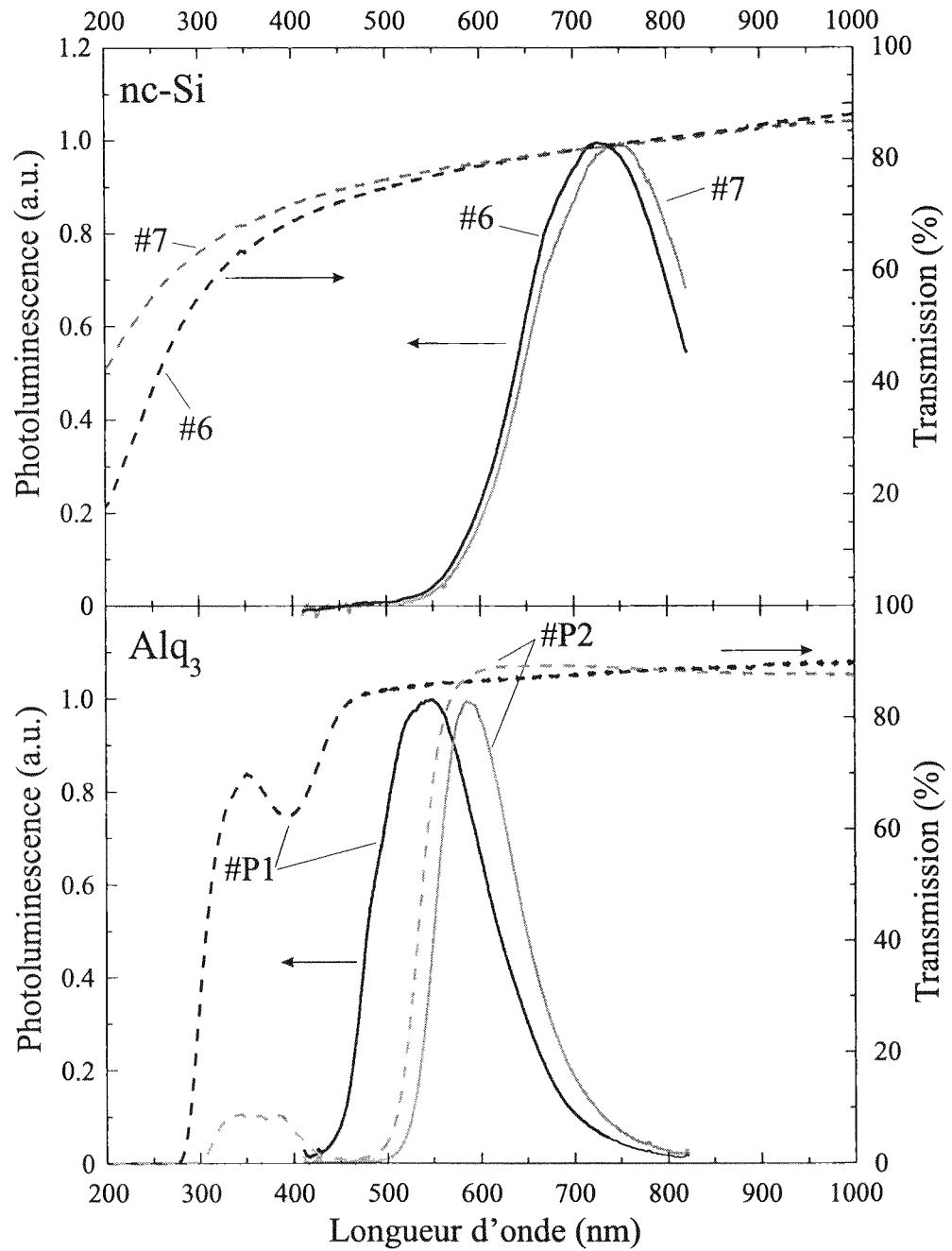


FIG. 5.18 – Spectres de transmission, en traits discontinus, et spectres de photoluminescence, en traits continus, pour les dépôts de nc-Si #6-7 (figure du haut), et les dépôts d'Alq₃ #P1-P2 (figure du bas).

recombine de manière radiative.

Les deux méthodes de dépôt ne favorisent pas une orientation particulière des molécules au sein des couches. On considère donc que les dipôles sont aléatoirement orientés dans chaque couche. L'émetteur est considéré isotrope.

Comparaison entre les couches

Les indices optiques des nc-Si et de l'Alq₃ sont de l'ordre de 1.75 à leurs longueurs d'onde d'émission. De plus, les épaisseurs des couches Ech. #6 et Ech. #P1 sont identiques. Les seules différences entre ces deux échantillons sont la nature de l'émetteur ainsi que la morphologie de la couche.

Mesure de la distribution angulaire de PL

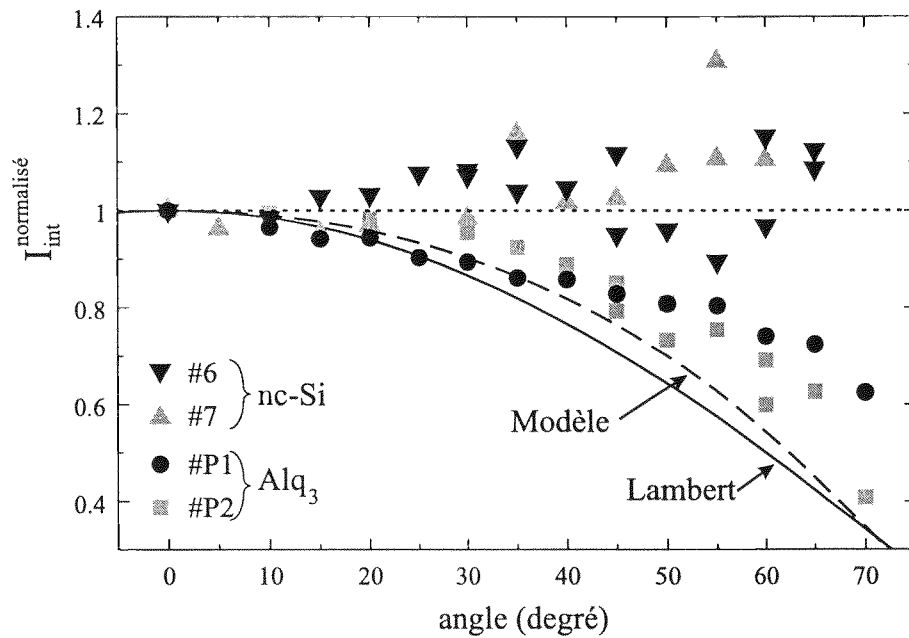


FIG. 5.19 – Distribution angulaire de PL pour les dépôts de nc-Si (▼ #6, ▲ #7) et les dépôts d'Alq₃ (● #P1 et ■ #P2). La courbe en pointillés est la fonction constante 1. La courbe en continu correspond au cosinus de l'angle. La courbe en discontinu correspond au modèle proposé (Equ. 5.33). L'indice est pris égal à 1.75.

La Fig.5.19 présente l'évolution de l'intensité de PL normalisée intégrée en fonction de l'angle d'observation. Pour ces quatre échantillons, l'enveloppe spectrale de PL n'évolue pas avec l'angle d'observation. Une déformation du spectre ou un décalage en longueur d'onde du spectre pourrait traduire des effets d'interférence dans la couche. L'intensité intégrée est donc une grandeur pertinente pour décider du comportement lambertien des échantillons utilisés. **On constate que l'intensité intégrée est en moyenne constante pour les échantillons de nc-Si.** La courbe continue représente la Loi empirique de Lambert, $\cos(\theta)$. L'évolution de $I_{\text{int}}^{\text{normalisé}}$ pour les deux échantillons d'Alq₃ est clairement non constante (courbe pointillé). Elle ne suit toutefois pas parfaitement la loi de Lambert, ni le modèle proposé dans le paragraphe suivant. Dans le cas de l'échantillon #P1, le dépôt s'étend sur toute la surface du substrat qui est de faible dimension 10×10 mm au regard de la surface observée par la détection. une partie de l'onde guidée dans le substrat, et diffusée par les bords du substrat, introduit un biais pour les grands angles.

Modèle

Pour expliquer la distribution angulaire d'émission, on présente un modèle basé sur l'influence de l'interface situé entre l'émetteur et l'air. En formulant un nombre restreint d'hypothèses, on va montrer qu'il est possible de retrouver la loi empirique de Lambert. Puis on cherchera laquelle des hypothèses (ou lesquelles) est invalidée dans le cas d'une couche de nanocristaux de silicium. Le modèle fut introduit sous une forme plus simple par N. C. Greenham *et al* [97] en 1994. On formule plusieurs hypothèses :

1. Les couches n'absorbent pas, ou ont une absorption négligeable, à la longueur d'onde d'émission. Cette hypothèse est validée par la mesure de transmission.
2. Les couches ont un indice optique isotrope.
3. Il n'y a pas d'effet d'interférence. Cette hypothèse équivaut à négliger la réflexion à l'interface entre le substrat et la couche émettrice. L'écart d'indice entre le SiO₂ des substrats (~ 1.45) et les couches d'émetteurs (~ 1.75) donne un coefficient de réflexion de l'ordre de 0.9% . L'hypothèse est donc raisonnable.
4. Les émetteurs sont isotropes.
5. L'interface entre la couche d'émetteur et l'air est plane.

Notre raisonnement s'appuie sur la figure Fig. 5.20 où les notations utilisées sont reportées. On ne considère pas une couche d'épaisseur nulle contrairement à l'approche classique [91] présentée en annexe § C. On considère

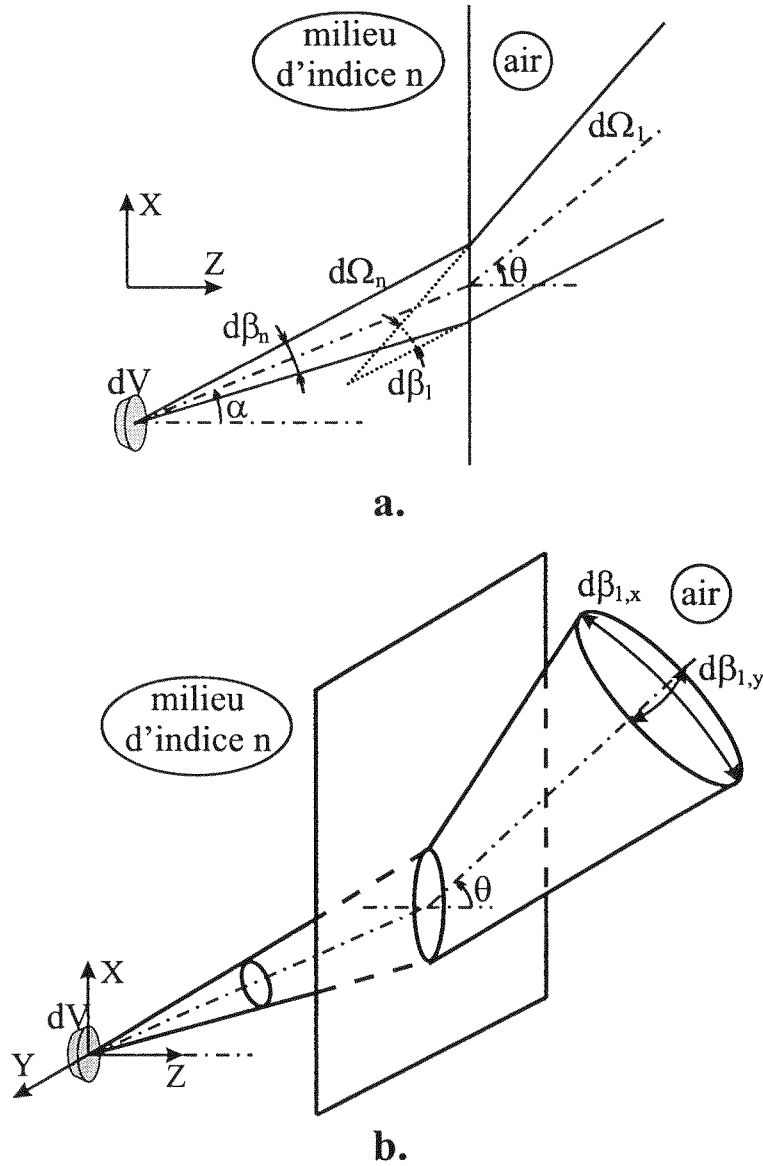


FIG. 5.20 – Schéma représentant la modification d'un angle solide par une interface. Le schéma du haut est une coupe dans le plan (XZ) du schéma du bas en 3D. Le plan (XZ) correspond au plan d'incidence pour tout angle α . Le plan (XY) correspond au plan de l'émetteur ainsi qu'au plan de l'interface.

un élément d'émetteur dV émettant dans un angle solide $d\Omega_n$ une quantité d'énergie dF : $dF = B_v dV d\Omega_n$. L'émission du matériau est considérée isotrope, la brillance B_v est donc indépendante de la direction d'émission α . L'intensité émise dans une direction α par toute la couche vaut :

$$I(\alpha) = \int_{V_e} \frac{dF}{d\Omega_n} = \int_{V_e} B_v dV \quad (5.26)$$

V_e correspond au volume de la couche d'émetteurs. Dans la couche de l'émetteur, $I(\alpha)$ est constante. Considérons un faisceau d'angle solide $d\Omega_n$ orienté dans la direction α . Le passage du faisceau par l'interface entre l'émetteur et l'air modifie $d\Omega_n$ en un angle solide $d\Omega_1$ orienté dans la direction θ . La loi de Lambert traduit la modification local du flux, au niveau de l'interface, induite par :

1. l'évolution de $d\Omega_1$ en fonction de θ (ou α).
2. l'évolution du coefficient de transmission T en fonction de θ (ou α).

On note $dI = \frac{dF}{d\Omega}$ l'énergie par unité d'angle solide émise par un élément d'émetteur dV . Dans l'air, l'évolution de dI en fonction de θ suis le rapport des l'angles solides $\frac{d\Omega_n}{d\Omega_1}(\theta)$, multiplié par le coefficient de transmission $T(\theta)$.

$d\Omega_n$ peut être représenté par un cône à base circulaire d'angle au sommet $d\beta_n$. $d\Omega_n$ vaut alors $\frac{\pi d\beta_n^2}{4}$. Le cône à base circulaire est transformé en un cône à base elliptique après l'interface. Le cône à base elliptique est caractérisé par les angles $d\beta_{1,x}$ et $d\beta_{2,x}$. L'évolution de l'angle solide va s'écrire :

$$\frac{d\Omega_n}{d\Omega_1}(\theta) = \underbrace{\frac{d\beta_n}{d\beta_{1,x}}(\theta)}_{P1} \underbrace{\frac{d\beta_n}{d\beta_{1,y}}(\theta)}_{P2} \quad (5.27)$$

Le terme $P1$ correspond à l'évolution de l'angle au sommet dans le plan (OXZ) contenant la normale à la surface et les directions de propagations (plan d'incidence). Le terme $P2$ correspond à l'évolution dans le plan perpendiculaire à (OXZ) et contenant la direction de propagation dans l'air. La différenciation de la loi de Snell-Descarte, $n \sin(\alpha) = \sin(\theta)$, donne $P1$:

$$\frac{d\beta_n}{d\beta_{1,x}}(\theta) = \frac{\cos(\theta)}{\sqrt{n^2 - \sin^2(\theta)}} \quad (5.28)$$

L'évolution de $P2$ en fonction de θ est négligeable par rapport à l'évolution de $P1$ (d'où l'ellipse). On considère donc que $P2$ vaut $P1$ pour θ nul, soit $\frac{1}{n}$.

On obtient donc :

$$\frac{d\Omega_n}{d\Omega_1}(\theta) = \frac{\cos(\theta)}{n\sqrt{n^2 - \sin^2(\theta)}} \quad (5.29)$$

Le coefficient de transmission $T(\theta)$ correspond à la moyenne des coefficients de transmission pour les ondes polarisées p et s définies par l'équation Equ. 3.21. L'évolution de dI , lors du passage du milieu émetteur à l'air, vaut $T(\theta) \times \text{Equ. 5.29}$:

$$\frac{dI_1(\theta)}{dI_n(\theta)} = \frac{2 * \cos^2(\theta)}{n} \left(\frac{1}{a^2(\theta)} + \frac{1}{b^2(\theta)} \right) \quad (5.30)$$

$$a(\theta) = \sqrt{n^2 - \sin^2(\theta)} + \cos(\theta) \quad (5.31)$$

$$b(\theta) = \sqrt{1 - \frac{\sin^2(\theta)}{n^2}} + n \cos(\theta) \quad (5.32)$$

Or $dI_n(\theta)$ est indépendant de θ (émetteur isotrope), donc $\frac{dI_1(\theta)}{dI_1(0)}$ vaut :

$$\frac{dI_1(\theta)}{dI_1(0)} = \frac{1}{2}(n+1)^2 \cos^2(\theta) \left(\frac{1}{a^2(\theta)} + \frac{1}{b^2(\theta)} \right) = f(\theta) \quad (5.33)$$

Par intégration de $dI_1 = dI_1(0)f(\theta)$ sur le volume V de l'émetteur, on trouve la distribution angulaire d'intensité I en fonction de θ et de l'intensité selon la normale I_0 :

$$I(\theta) = I_0 f(\theta) \quad (5.34)$$

avec

$$I = \int_V dI_1 \quad \text{et} \quad I_0 = \int_V dI_1(0) \quad (5.35)$$

On peut distinguer deux cas limites :

1. $n=1$: Il n'y a pas d'interface. Les Equ. 5.30 et Equ. 5.33 donnent 1. Tous les flux sont égaux et l'émission est isotrope.
2. n est grand : La loi est en $\cos^2(\theta)$. Cette valeur est différente de la loi en $\cos \theta$ de Lambert.

Si on avait considéré le coefficient de transmission $T(\theta)$ constant, comme le proposait N. C. Greenham *et al* [97], on trouverait une loi en $\cos \theta$.

La position en profondeur de l'émetteur n'intervient pas dans ce modèle. Ce résultat est donc valable quelque soit l'épaisseur des couches sous deux conditions :

1. Épaisseur maximal : L'absorption doit rester négligeable.
2. Épaisseur minimal : Il faut pouvoir définir une interface entre une couche d'émetteur et l'air. Par exemple, ce modèle ne peut pas s'appliquer à une monocouche d'émetteur en surface d'un substrat.

Discussion

A partir du modèle proposé, on a tracé dans la Fig. 5.19 la dépendance angulaire de l'émission pour un matériaux d'indice optique $n=1.75$. Cet indice correspond à celui d'une couche de nc-Si ou d'Alq₃ à leurs longueurs d'onde respectives d'émission. Le modèle approche la loi empirique de Lambert, mais ne permet pas de retrouver exactement les mesures sur Alq₃.

Notre modèle est-il trop simpliste ? Non. En effet, J.A.E Wasey *et al.* [98] ont calculé la distribution angulaire d'émission dans l'air d'une lame d'émetteur déposée sur un substrat. Leurs calculs, basés sur le calcul de la propagation du vecteur de Poynting à partir des potentiels de Hertz (voir § 6.1.2), tiennent compte :

1. Des réflexions multiples sur les deux interfaces émetteur/substrat et émetteur/air.
2. De la bi-réfringence possible de la couche d'émetteur.
3. De l'orientation possible des dipôles dans le plan de l'émetteur.

Dans tous les cas, J.A.E Wasey *et al.* trouvent une distribution angulaire proche de la loi empirique de Lambert. Notre modèle est une version très simplifiée de leur modélisation. Toutefois, il prend en compte ce qui au premier ordre induit la distribution angulaire d'émission : l'effet de l'interface émetteur/air sur le flux.

L'effet décrit dans notre modèle est inévitable pour une interface bien définie entre l'air et l'émetteur, quelles que soient les considérations sur les propriétés intrinsèques de l'émetteur. On peut se poser deux questions sur la validité de notre modèle dans le cas des nc-Si :

1. Épaisseur des couches : rapport du nombre d'émetteurs en volume par rapport aux émetteurs en surface.
2. Effet de la morphologie : porosité, rugosité, couche formée d'empilement de sphères.

Le premier point ne devrait pas jouer puisque les échantillons Ech. #6 et Ech. #P1 ont des épaisseurs équivalentes. Il semble donc que ce soit la morphologie des couches de nc-Si qui induit un comportement non Lambertien. Ce résultat est étonnant car le diamètre optique des nc-Si est de l'ordre de la 10 nm ($3.5 \text{ nm} \times n_{ncsi}(700 \text{ nm})$), soit $\frac{1}{70}$ de la longueur d'onde d'émission.

Ce rapport est normalement trop petit pour constater l'apparition d'effets de diffusion qui pourraient expliquer le comportement non Lambertien. Si il y a des effets de diffusion, ils sont impliqués par une inhomogénéité de la couche à une échelle supérieur au dixième de la longueur d'onde, donc par une distribution de nanocristaux de silicium par unité de volume inhomogène dans la couche.

5.3.2 Temps de vie de photoluminescence

Dans cette partie, on ne s'intéresse qu'au temps de vie de photoluminescence d'une couche libre, *c.a.d.* ni à proximité d'un miroir, ni en cavité. Une étude des temps de vie des nanocristaux de silicium présente plusieurs intérêts :

- Pour estimer la nature des mécanismes impliqués dans la recombinaison des excitons (recombinaison dans un semi-conducteur à gap direct, à gap indirect, effet tunnel sur une des particules ...*etc.*). Chaque mécanisme est généralement associé à un ordre de grandeur de temps caractéristique.
- Pour avoir une référence lors de la mesure des temps de vie de PL d'une couche de nc-Si en cavité ou sur un miroir.
- Pour estimer le flux maximal de PL auquel on peut s'attendre.

Echantillon

L'échantillon utilisé pour cette expérience est l'Ech. #6 déposé sur silice fondu.

Résultats

La figure Fig. 5.21 montre l'évolution de l'intensité de photoluminescence au cours du temps pour quatre longueurs d'ondes. Les courbes sont recomposés à partir de deux mesures, à 50 Ω et à 4 k Ω , comme décrit dans la partie § 4.1.4 . La figures Fig. 5.22 présente l'évolution en fonction de l'énergie (du photon) du temps de vie moyen $\bar{\tau}$, du facteur τ et du facteur de forme β . Ces paramètres sont obtenus en approchant les courbes d'évolution d'intensité de PL avec la fonction Equ. 5.22 . $\bar{\tau}$ est donné par Equ. 5.24.

Les mesures à 50 Ω induisent un faible signal (sur l'oscilloscope) par rapport aux mesures à 4 k Ω . Si l'intensité de PL de l'échantillon est trop faible, on ne peut pas faire de mesures à 50 Ω . Nous avons donc comparé la dispersion des paramètres du modèle selon les gammes de temps utilisées (4 k Ω seul ou courbes complètes). Les facteurs τ et β présentent une grande dispersion, mais les valeurs de $\bar{\tau}$ sont très proches. Le temps de vie moyen $\bar{\tau}$ est la grandeur nous intéressant, **on peut considérer qu'une mesure à 4 k Ω est suffisante dans le cas des nc-Si.**

L'évolution de $\bar{\tau}$ est approché avec la fonction :

$$\bar{\tau}(E) = Ae^{-\frac{E}{E_0}} \quad (5.36)$$

E est l'énergie du photon émis. A et E_0 sont deux paramètres :

- Mesure 4 k Ω seul : $E_0=0.24$ eV.
- Mesure 4 k Ω +50 Ω : $E_0=0.294$ eV.

Ces valeurs sont proches des 0.25 eV donnée par G. Ledoux [45] pour des échantillons de nc-Si et de Si poreux.

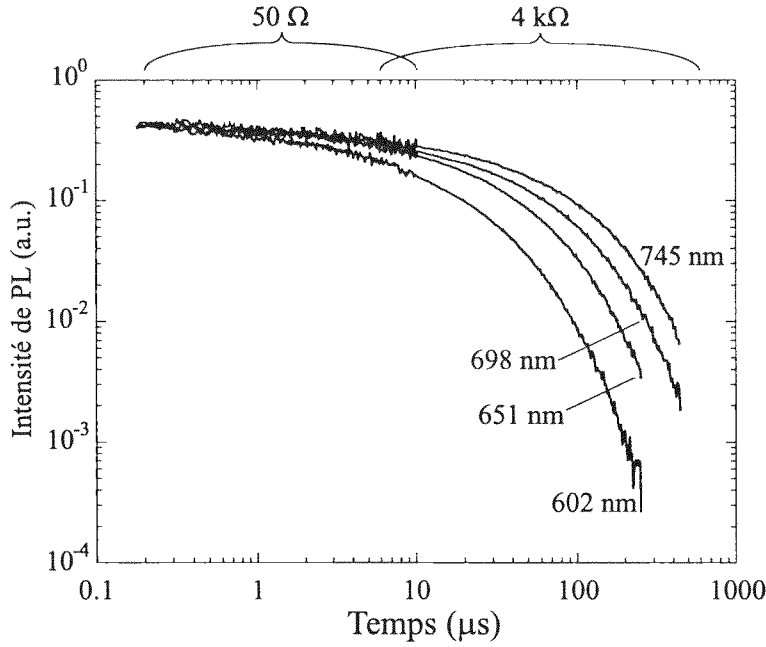


FIG. 5.21 – Evolution de l'intensité de PL pour quatre longueurs d'onde. Toutes les mesures sont réalisées sur une même position sur l'échantillon. Les courbes sont normées pour pouvoir être comparées. L'impulsion d'excitation est à 0.08 μ s. Les accolades indiquent quelles parties des courbes sont respectivement issues des mesures à 50 Ω et 4 k Ω (voir § 4.1.4).

Discussion

Le temps de vie moyen est très long, de l'ordre de 10 μ s à 100 μ s. Ces valeurs sont comparables aux résultats présentés par G. Ledoux [45]. Le temps de vie long est une conséquence de la bande interdite indirecte. Un processus de recombinaison nécessitant un phonon a une probabilité par unité de temps beaucoup plus faible qu'un processus ne nécessitant pas de phonons. Les valeurs de $\bar{\tau}$ correspondent à l'ordre de grandeur théorique des temps de vie radiatifs (τ_{rad}) calculé par Hyberstsen [72] pour des processus assistés par phonons. Si $\bar{\tau}$ est de l'ordre de τ_{rad} , alors les phénomènes non radiatifs sont

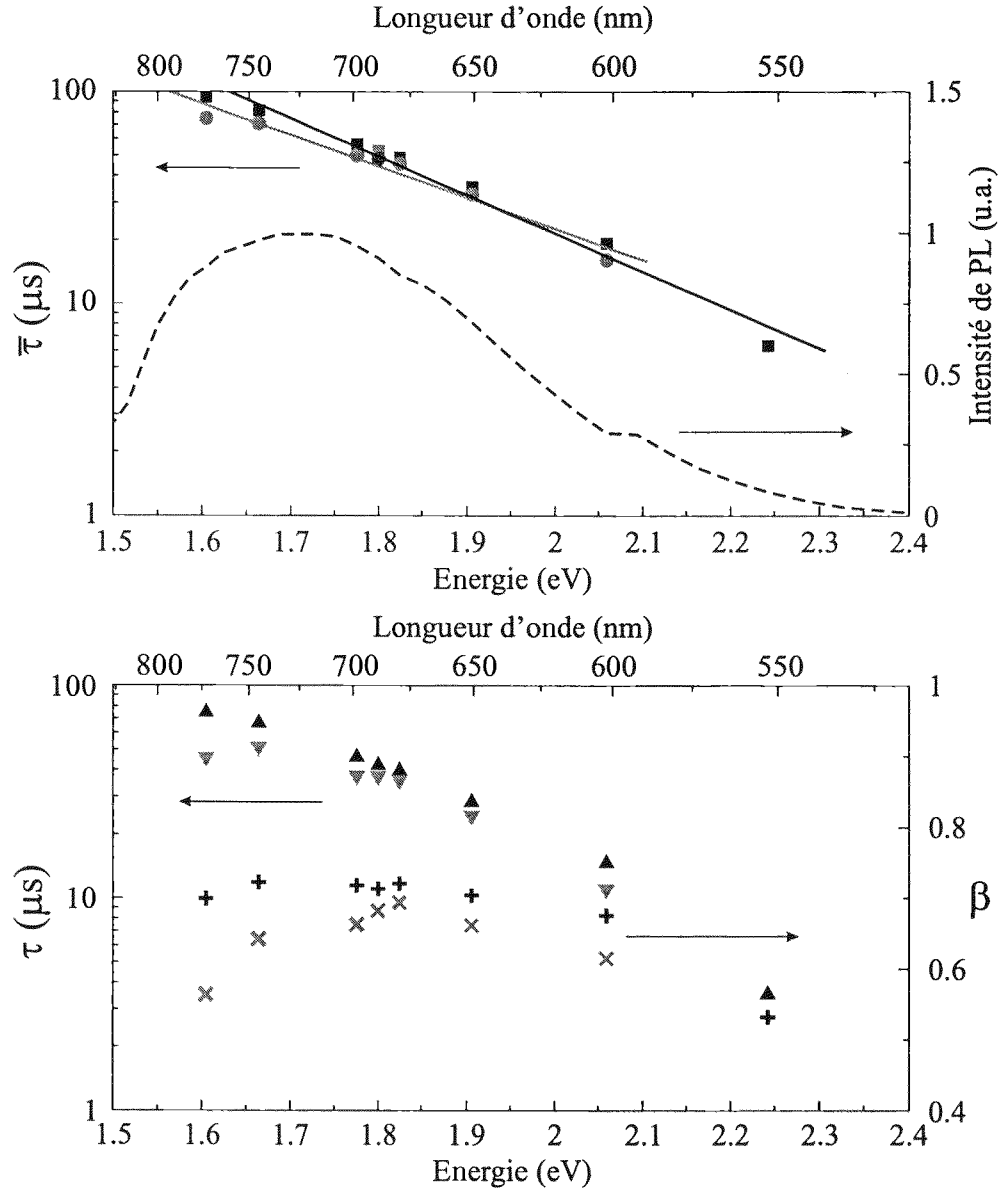


FIG. 5.22 – Évolutions des paramètres caractéristiques des courbes de décroissance temporelle de l'intensité de PL. Dans la figure du haut, on présente également le spectre de PL de l'échantillon. Les symboles noirs correspondent à la simulation des mesures à 4 k Ω . Les symboles gris correspondent à la simulation des courbes recomposées (50 Ω + 4 k Ω). Dans la figure du haut, les droites correspondent à la simulation de l'évolution de τ avec une fonction exponentielle décroissante.

négligeables dans un nc-Si luminescent (voir Equ. 5.17). Le rendement des nc-Si luminescents est alors proche de 1 (voir Equ. 5.18).

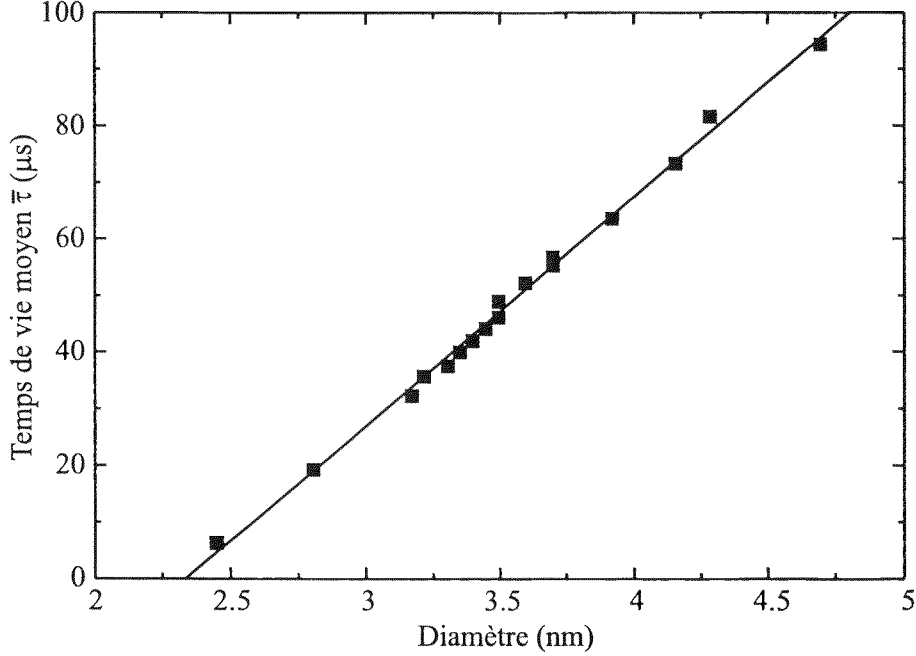


FIG. 5.23 – Les carrés représentent l'évolution du temps de vie moyen (mesures à 4 k Ω seul) en fonction du diamètre de la phase cristalline de silicium. Les diamètres sont déduits de l'énergie d'émission avec la relation Equ. 5.5 (confinement quantique). Les valeurs sont approchées par la fonction linéaire $40.5 \cdot d - 94.6$.

La Fig. 5.23 présente la décroissance de $\bar{\tau}$ en fonction de la diminution du diamètre de la phase cristalline de silicium. La décroissance est interprétée comme une conséquence de la rupture partielle de la règle de conservation de la quantité de mouvement en fonction de la taille des particules. Plus la cristallite est petite, plus l'exciton est spatialement localisé. La localisation dans l'espace réel entraîne une possibilité de rupture de la règle de conservation de la quantité de mouvement. On n'explique toutefois pas l'évolution linéaire.

5.4 conclusion

La photoluminescence des nanocristaux de silicium est interprétée dans le cadre du confinement quantique. Nous avons décrit les différentes étapes menant à l'expression d'une loi reliant le diamètre de la phase cristalline des nc-Si à la longueur d'onde d'émission de photoluminescence : Equ. 5.9. Les longueurs d'onde de photoluminescence accessibles vont de 550 nm à environ 900 nm. Les spectres de photoluminescence présentent une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 0.5 eV (~ 200 nm). Chaque nanocristal est un émetteur indépendant ayant une largeur à mi-hauteur d'émission de l'ordre à 0.13 eV (~ 100 nm). Mais la largeur à mi-hauteur associé à un diamètre de nanocristal dans le cas d'une couche de nanocristaux est de 0.25 eV.

Nous avons également obtenus des résultats sur la physique des nanocristaux de silicium en couche. L'indice d'une couche de nc-Si est relativement faible, de l'ordre de 1.75 dans le visible. L'absorption est négligeable pour les longueurs d'onde supérieures à 500 nm.

Nous avons également montré que l'émission d'une couche de nanocristaux était isotrope.

Enfin, nous avons mesuré les temps de vie de luminescence d'une couche libre. Ils sont longs, de l'ordre de 10 μ s à 100 μ s. Le temps de vie évolue linéairement avec le diamètre.

Chapitre 6

Cavité plane Fabry-Perrot

Ce chapitre est consacré à la description des propriétés physiques d'une microsource plane. La physique des cavités a déjà été largement étudiée par A. Rahmani [99], H. Rigneault [100, 101, 102, 103] ou I. Robert [104].

On présente d'abord la modification de l'émission spontanée d'un dipôle induite par l'interaction entre le dipôle et son propre champ confiné dans la cavité. La probabilité d'émission par unité de temps est évaluée par la règle d'or de Fermi. Une augmentation de cette probabilité traduit un renforcement de l'émission. La probabilité d'émission dépend :

1. Du champ sur le site du dipôle.
2. De la densité de modes de la cavité.

On s'intéresse au renforcement de l'émission selon le mode normal à une cavité plane. Les cavités sont composées de deux miroirs de Bragg entourant une couche contenant un émetteur. Une cavité plane à miroir de Bragg est un cristal photonique à une dimension avec un défaut dans sa périodicité. La couche d'épaisseur optique plus grande et contenant l'émetteur constitue ce défaut. Ce défaut se traduit par un ensemble d'états dans la bande interdite photonique de la structure périodique. Les modes de la cavité correspondent à ces états. Pour optimiser l'émission selon la normale à la cavité, il faut résoudre trois problèmes :

1. Positionner l'émetteur sur un maximum du champ.
2. Concevoir une cavité mono-mode.
3. Réduire les pertes par fuite dans les miroirs de Bragg.

Le premier et le second point découlent de la modification de la probabilité d'émission. Le troisième point relève juste du bon sens. Pour résoudre chacun de ces problèmes, il suffit de calculer les coefficients de réflexion complexe des miroirs de Bragg pour une gamme appropriée de vecteurs d'onde. Il en

découle le champ dans la structure, ainsi que la position des modes. Un mode correspond à un champ stationnaire. Les champs stationnaires dans la cavité ont un vecteur d'onde dont la composante selon la direction de confinement respecte une condition de résonance.

Dans une seconde partie, on présente donc l'étude réalisée sur la modélisation des miroirs de Bragg. On introduit une nouvelle représentation de leurs propriétés (phase, réflectivité) sous la forme d'une cartographie paramétrée en angle d'incidence θ et en longueur d'onde λ . Pour une structure plane, ces deux paramètres définissent un vecteur d'onde $\vec{k}$. On discutera des conséquences de notre étude sur la conception d'une cavité. On conclura par la description des échantillons que nous avons élaborés.

6.1 Emission spontanée.

On présente dans cette partie la physique de la probabilité d'émission d'un rayonnement valable pour tout émetteur, tel qu'un atome ou un exciton dans un semi-conducteur. L'émetteur peut être représenté par un dipôle comme le montrèrent les expériences de Sélényi [105] en 1936. L'émission d'un rayonnement résulte de l'interaction entre le dipôle et le champ électromagnétique sur son site. La cinétique d'émission du dipôle est donc modifiée par son environnement électromagnétique. Notamment, un dipôle positionné à proximité d'un miroir, ou dans un système confinant son rayonnement, est en interaction avec son propre champ. En 1970, Drexhage [106] mesura l'évolution du temps de vie de luminescence pour des molécules fluorescentes placées à une distance contrôlée de la surface d'un diélectrique ou d'un métal. En 1946, Purcell a montré que le taux d'émission spontanée peut être modifié par un résonateur [107].

Prenons un émetteur dans un état excité, un atome par exemple. Cet atome placé dans le vide finira par se désexciter. Prenons le cas où la probabilité par unité de temps de retour à l'état fondamental, noté γ , est constante. On peut également noter $\tau = \frac{1}{\gamma}$ la durée de vie de l'état excité. Si l'atome est excité à $t=0$, alors la probabilité qu'il soit toujours excité à un instant t vaut : $P(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}$. La relaxation de l'état excité suppose une instabilité. Une explication du mécanisme est donnée par la physique quantique : pour un émetteur placé dans le vide électromagnétique, l'émission spontanée peut être interprétée comme une interaction entre les fluctuations du champ du vide et l'émetteur. L'interaction lumière-matière peut toutefois être développée d'un point de vue de la mécanique quantique, ou d'un point de vue classique. La description de la modification de la cinétique d'émission spontanée est évaluée en mécanique quantique avec la **règle d'or de Fermi**. En revanche, une approche classique permet d'obtenir plus simplement des valeurs numériques. Nous présenterons donc ces deux approches.

6.1.1 Règle d'or de Fermi

Définition

La règle d'or de Fermi détermine la probabilité par unité de temps de la transition d'un état discret vers un continuum d'état sous l'effet d'une perturbation [108]. Soit H_0 l'hamiltonien d'un système non perturbé et initialement dans un état propre $|\Phi\rangle$. Soit H_I l'hamiltonien d'une petite perturbation.

L'équation de Schrödinger décrit l'évolution temporelle de l'état $|\Phi\rangle$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Phi(t)\rangle = (H_0 + H_I) |\Phi(t)\rangle \quad (6.1)$$

Soient les états propres $|\Phi_i\rangle$ et $|\Phi_f\rangle$ de H_0 et d'énergies propres E_i et E_f . La résolution de l'équation de Schrödinger permet de calculer la probabilité par unité de temps (γ) de la transition de $|\Phi_i\rangle$ vers $|\Phi_f\rangle$:

$$\gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \| \langle \Phi_f | H_I | \Phi_i \rangle \|^2 \rho_f(E_f - E_i) \quad (6.2)$$

Cette équation est nommée *Règle d'or de Fermi*. γ est également appelée *taux de recombinaison spontanée* et est égal à l'inverse du temps de vie τ de l'état $|\Phi_i\rangle$. $\rho_f(E_f - E_i)$ correspond à la densité d'états finaux pour une transition d'énergie $E_f - E_i$.

Cas d'un dipôle en cavité

Le cas nous préoccupant est celui d'un dipôle excité positionné dans une cavité. Le dipôle se désexcite en émettant un photon. Nous nous plaçons dans le cas d'un **couplage faible** entre le dipôle et le champ dans la cavité. Dans ce régime, **le temps de vie de l'émetteur dans son état excité dans le vide est largement supérieur au temps de vie du photon dans la cavité**. Il n'y a donc pas de ré-absorption du photon après qu'il soit émis. Le phénomène est irréversible. Le dipôle et le photon (le champ) peuvent être considérés séparément. L'hamiltonien H_0 correspond alors à la somme de l'hamiltonien du champ H_c et l'hamiltonien du dipôle H_d :

$$H_0 = H_c + H_d \quad (6.3)$$

La perturbation H_I correspond à une interaction champ/dipôle. L'état initial $|\Phi_i\rangle$ correspond à l'état excité du dipôle sans photon dans la cavité, noté $|\psi_{ex}, 0\rangle$. L'état final correspond à l'état fondamental du dipôle avec un photon dans la cavité, noté $|\psi_0, 1\rangle$. L'énergie du photon émis vaut $\hbar\omega_0 = E_f - E_i$. $\rho_f(\hbar\omega_0)$ correspond à la densité de mode dans la cavité, *c.a.d.* la densité d'états de pulsation ω_0 accessibles.

Nous allons dans la partie suivante expliciter chacun des hamiltoniens. Notamment, nous donnerons une formulation simple pour l'hamiltonien d'interaction champ/dipôle. Nous retournerons ensuite au cas classique pour surmonter la difficulté du calcul de la densité de mode peu trivial dans le cas quantique.

6.1.2 L'hamiltonien du champ

Avant propos : Choix du système d'unité

Toutes les expressions sont données dans le vide et dans le système d'unité de Gauss (CGS). Pour en déduire les expressions des composantes des champs dans le système d'unité international (MKSA), il suffit de diviser par $4\pi\epsilon_0$.

Les potentiels

Les champs électrique $\vec{E}$ et magnétique $\vec{B}$ dérivent du potentiel vecteur $\vec{A}$ (ou potentiel magnétique) et du potentiel scalaire φ (ou potentiel électrique) selon les relations :

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \overrightarrow{\text{grad}}(\varphi) \quad (6.4)$$

$$\vec{B} = \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{A}) \quad (6.5)$$

c correspond à la vitesse de la lumière.

Lorsque l'on souhaite calculer la propagation du champ émis par un dipôle, le formalisme basé sur les potentiels de Hertz est plus adapté [99]. Nous le décrivons succinctement avant de présenter la quantification du champ.

Les expressions des potentiels vecteur $\vec{A}$ et scalaire φ peuvent être dérivées des potentiels de Hertz magnétique $\vec{\Pi}_m$ et électrique $\vec{\Pi}_e$ suivant les relations [91, 99] :

$$\vec{A} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{\Pi}_e}{\partial t} + \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{\Pi}_m) \quad (6.6)$$

$$\varphi = -\text{div}(\vec{\Pi}_e) \quad (6.7)$$

Ces expressions respectent la jauge de Lorentz : $\text{div}(\vec{A}) + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$

Pour un dipôle $\mu(t) \vec{u}$, $\vec{\Pi}_m$ est nul, et $\vec{\Pi}_e$ s'exprime très simplement en un point de l'espace situé à une distance R du dipôle :

$$\vec{\Pi}_e = \frac{\mu(t - R/c)}{R} \vec{u} = \frac{[\mu]}{R} \vec{u} \quad (6.8)$$

En utilisant les équations Equ. 6.4, Equ. 6.5, Equ. 6.6, Equ. 6.7 et Equ. 6.8, on peut assez facilement obtenir l'expression des champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ émis par

le dipôle. Nous ne les donnerons pas ici. On peut alors calculer le vecteur de Poynting $\vec{S}$ correspondant au flux d'énergie émis :

$$\vec{S} = \frac{4\pi}{c} \vec{E} \wedge \vec{B} \quad (6.9)$$

En ne conservant dans le vecteur de Poynting que les termes du premier ordre (en $1/R$), on retrouve l'expression de Larmor pour la puissance totale rayonnée (énergie perdue par unité de temps) :

$$P = \frac{2}{3c^2} \frac{\partial^2 [\mu]}{\partial t^2} \quad (6.10)$$

Le formalisme basé sur les potentiels de Hertz permet d'obtenir une formulation très compacte décrivant la propagation d'un rayonnement émis par un dipôle. Les relations ci-dessus sont valables dans le vide. Mais les potentiels de Hertz peuvent être facilement transposés au calcul de la propagation de l'énergie dans des milieux plus complexes, comme un milieu bi-réfringent.

Quantification du champ

L'évolution des champs électrique $\vec{E}$ et magnétique $\vec{B}$ est décrite par les équations de Maxwell. Dans le vide et en l'absence de source, elles s'écrivent :

$$\text{div}(\vec{E}) = 0 \quad (6.11)$$

$$\text{div}(\vec{B}) = 0 \quad (6.12)$$

$$\text{rot}(\vec{E}) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (6.13)$$

$$\text{rot}(\vec{B}) = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (6.14)$$

En reprenant les relations Equ. 6.4 et Equ. 6.5 et en utilisant la jauge de Coulomb

$$\varphi = 0 \quad (6.15)$$

$$\text{div}(\vec{A}) = 0 \quad (6.16)$$

L'équation Equ. 6.14 donne :

$$\Delta \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (6.17)$$

Les solutions de Equ. 6.17 sont des combinaisons linéaires d'ondes planes. Les ondes planes sont le produit d'une fonction du temps $\alpha(t)$ et d'une fonction de l'espace $\vec{A}(r)$. Chacune de ces fonctions est solution d'une équation

dérivée de Equ. 6.17. L'équation régissant $\alpha(t)$ prend la forme classique d'un oscillateur harmonique. On peut donc introduire les opérateurs création $a^\dagger(t)$ et annihilation $a(t)$. $\vec{A}(r)$ est solution de l'équation d'Helmoltz. Plutôt que de travailler avec un champ électromagnétique ayant une continuité de degré de liberté ($\vec{k}$ quelconque), on se restreint généralement à la résolution dans un volume arbitraire V . Les conditions aux limites de V discrétisent l'ensemble des vecteurs d'onde accessible $\vec{k}$. Sous ces conditions, Le potentiel vecteur solution de Equ. 6.17 se décompose sous la forme :

$$\vec{A}(r, t) = \sum_{k, \chi} \left(\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_k V}} \right) \left[a_{k, \chi}(t) e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} + a_{k, \chi}^\dagger(t) e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \right] \vec{\chi} \quad (6.18)$$

Les termes du potentiel vecteur sous la somme correspondent au mode $(\vec{k}, \vec{\chi})$, avec $\vec{\chi}$ la polarisation du mode. Le champ est transverse : $\vec{k} \cdot \vec{\chi} = 0$. La pulsation ω_k vaut kc . L'action de $a_{k, \chi}^\dagger(t)$ et $a_{k, \chi}(t)$ est de changer l'état du champ respectivement en rajoutant ou en retirant un photon dans le mode.

L'hamiltonien du champ vaut :

$$H_c = \frac{1}{8\pi} \int \left(\vec{E}^2 + \vec{B}^2 \right) dx dy dz \quad (6.19)$$

L'équation Equ. 6.18 injecté dans les Equ. 6.4 et Equ. 6.5 permet d'exprimer la forme des champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$. On peut alors montrer que l'hamiltonien du champ défini par Equ. 6.19 prend la forme :

$$H_c = \sum_{k, \chi} \hbar \omega_k \left(a_{k, \chi}^\dagger a_{k, \chi} + \frac{1}{2} \right) \quad (6.20)$$

Les énergies propres de cet opérateur sont :

$$E_{k, \chi, m} = \hbar \omega_k \left(m_{k, \chi} + \frac{1}{2} \right) \quad (6.21)$$

$m_{k, \chi}$ correspond au nombre de photons dans le mode $(\vec{k}, \vec{\chi})$. L'état fondamental à 0 photon présente une énergie propre non nulle, égale à la moitié de l'énergie du photon correspondant au mode. Le produit des variances de $\vec{A}$ et $\vec{E}$ est non nul, ainsi que le produit des variances de $\vec{A}$ et $\vec{B}$. Ces relations d'incertitudes (Heisenberg) découlent des relations liant le potentiel vecteur aux champs électrique et magnétique (Equ. 6.4 et Equ. 6.5) ainsi que de la forme de la solution de l'équation de propagation (Equ. 6.17). Le

champ électromagnétique a une valeur moyenne nulle en l'absence de photon. Mais la variance non nulle de $\vec{A}$ ainsi que les relations d'incertitudes induisent un écart quadratique moyen non-nul pour le champ. Le champ du vide présente des fluctuations pour toutes les fréquences. Ce sont ces fluctuations qui sont communément appelées *fluctuations du vide*. Elles sont responsables de l'instabilité des états excités. Une approche quantique permet donc de comprendre l'instabilité des états excités : L'émission spontanée peut être interprétée comme l'émission induite par l'interaction entre le dipôle et les fluctuations du vide.

6.1.3 Hamiltoniens H_I et H_d

Prenons le cas d'un dipôle représentant un électron élastiquement lié à un atome. Le mouvement de l'électron donne un moment dipolaire $\vec{\mu} = e\vec{r}$. e est la charge de l'électron et $\vec{r}$ le déplacement de l'électron par rapport à l'atome. En l'absence de couplage avec le champ, l'hamiltonien du dipôle s'écrit :

$$H_d = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V \quad (6.22)$$

$\vec{p}$ correspond à l'opérateur de moment cinétique de l'électron, m est la masse de l'électron et V correspond à l'énergie potentielle.

Pour tenir compte de la force de Lorentz induite par le champ sur l'électron, il suffit de remplacer $\vec{p}$ par $\vec{p} - \frac{(-e)}{c}\vec{A}(r, t)$. On a alors :

$$\frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{(-e)}{c}\vec{A}(r, t) \right)^2 + V = H_d + H_I \quad (6.23)$$

On en déduit l'expression de l'hamiltonien d'interaction champ/dipôle en développant le carré de la relation précédente, et en identifiant à la relation Equ. 6.22 :

$$H_I = -\frac{(-e)}{mc}\vec{p}\vec{A}(r, t) + \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}^2(r, t) \quad (6.24)$$

Le premier terme correspond à l'absorption ou l'émission d'un photon. Le second terme correspond à un processus faisant intervenir 2 photons, chacun pouvant être émis ou absorbé. On considère le deuxième terme négligeable. Cette forme n'est encore pas satisfaisante puisqu'elle ne fait pas intervenir explicitement le dipôle. La relation entre l'impulsion et le moment dipolaire pour un dipôle oscillant à une fréquence ω_k vaut :

$$\vec{\mu} = -i\frac{(-e)}{m\omega_k}\vec{p} \quad (6.25)$$

Pour le cas de l'émission d'un photon de pulsation ω_k , on ne conserve que l'opérateur création $a_{k,\chi}^\dagger$ dans l'équation Equ. 6.18. Le champ électrique vaut alors :

$$\vec{E}(r, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \frac{i\omega_k}{c} \vec{A}(r, t) \quad (6.26)$$

L'hamiltonien d'interaction restreint au premier ordre s'écrit alors (Equ. 6.25 et Equ. 6.26 dans Equ. 6.24) :

$$H_I = \vec{\mu} \vec{E}(r, t) \quad (6.27)$$

En reportant Equ. 6.27 dans Equ. 6.2, la règle d'or de Fermi prend la forme :

$$\gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \| \langle \psi_0, 1 | \vec{\mu} \vec{E}(r, t) | \psi_{ex}, 0 \rangle \|^2 \rho_f(\omega) \quad (6.28)$$

Cette expression de l'hamiltonien d'interaction montre que la probabilité d'émission par unité de temps augmentera avec l'intensité du champ sur le site du dipôle. Il faut donc placer les émetteurs sur un ventre du champ correspondant au mode de la cavité avec lequel on souhaite coupler l'émission du dipôle. Un dipôle a un temps d'amortissement naturel τ_0 égal à la durée de vie radiative du dipôle dans le vide. L'interaction champ/dipôle produit des oscillations forcées du dipôle. Ce régime d'oscillations forcées modifie le temps d'amortissement τ_0 . C'est cette modification de la cinétique d'émission qui est décrite par la règle d'or de Fermi.

6.1.4 Retour à l'approche classique

L'équation Equ. 6.28 permet de comprendre l'influence de la cavité. Il est toutefois difficile à manipuler pour obtenir des valeurs numériques. C'est pour cela que nous allons présenter rapidement une formulation classique pour le rapport $\frac{\gamma}{\gamma_0}$. γ_0 correspond au taux d'émission spontanée pour un émetteur dans le vide. Le cas classique correspond à l'électron élastiquement lié à un atome auquel on a déjà fait allusion dans la partie précédente. Soit $\vec{\mu} = e \frac{\partial r}{\partial t} \vec{u}$ le moment dipolaire. L'évolution temporelle du dipôle suit l'équation :

$$\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial t^2} + \frac{1}{\tau_0} \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} + \omega_0^2 \vec{\mu} = \frac{e^2}{m} \vec{E}_{ext} \quad (6.29)$$

avec

- e : charge de l'électron
- $\frac{\partial r}{\partial t}$: vitesse de l'électron
- $\tau_0 = \frac{1}{\gamma_0}$: temps d'amortissement du dipôle en absence de champ externe.

- ω_0 : pulsation du dipôle en absence de champ externe.
- $\vec{E}_{ext}$: Champ externe sur le site du dipôle.
- $\vec{u}$: direction de déplacement de l'électron.

Le champ induit des oscillations forcées du dipôle avec un temps d'amortissement τ et une pulsation $\omega_0 + \Delta\omega$ différente de celle du dipôle dans le vide. Pour une faible perturbation, *c.a.d.* γ et $\Delta\omega$ petit devant ω_0 , le calcul de τ et de l'écart spectral $\Delta\omega$ est bien développé dans la thèse de I. Robert [104] ainsi que dans le livre de A. Rahmani [99] :

$$\Delta\omega = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{\mu_0 \omega_0 m} \text{Re}(\vec{E}_{ext} \vec{u}) \quad (6.30)$$

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{3}{2} \text{Im}\left(\frac{n^2}{\mu_0 k^3} \vec{E}_{ext} \vec{u}\right) \quad (6.31)$$

Avec n l'indice optique du milieu, μ_0 l'amplitude d'oscillation et $k = \frac{n\omega_0}{c}$.

Pour calculer l'accroissement de l'émission spontanée il suffit de calculer le champ E_{ext} sur le site du dipôle. Ce calcul passe par la détermination des coefficients de réflexion des miroirs de la cavité. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter la modélisation des miroirs de Bragg et de cavité à miroirs de Bragg.

6.2 Modes d'une cavité

6.2.1 Définition

Une cavité plane est destinée à obtenir un rayonnement photonique quasi-monochromatique, directionnel et amplifié par rapport au rayonnement émis par l'émetteur dans le vide. Deux phénomènes induits par la cavité permettent le renforcement du rayonnement :

1. L'augmentation du taux d'émission spontané.
2. La distribution de l'émission dans l'ensemble des modes de la cavité.
Pour une longueur d'onde d'émission, en réduisant le nombre de modes qui lui sont associés, on augmente l'intensité du rayonnement dans chacun d'entre eux.

Nous avons présenté dans la partie précédente le premier point. Nous allons maintenant présenter le calcul des modes d'une cavité pour des miroirs quelconques. Nous restreindrons ensuite notre étude au cas des miroirs de Bragg.

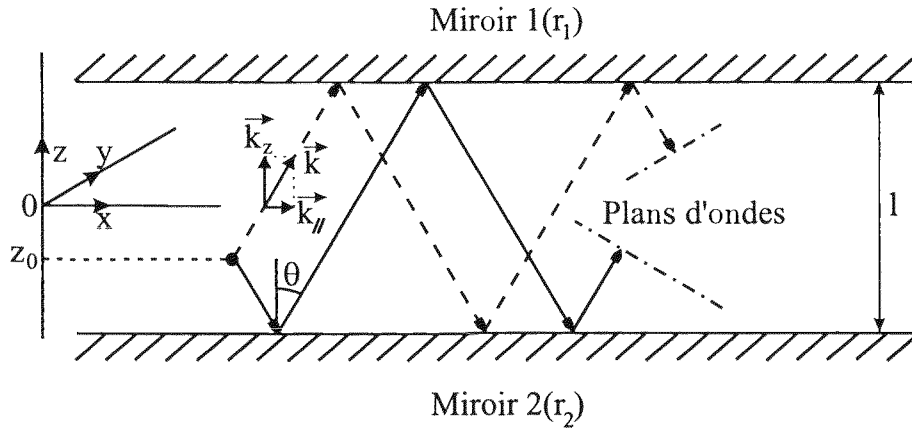


FIG. 6.1 – cavité schématique composée de deux miroirs plans parallèles de coefficients de réflexions complexes r_1 et r_2 . La cavité a une épaisseur optique $L(\lambda) = n(\lambda)l$, avec l l'épaisseur physique et n l'indice du milieu. On considère le chemin optique d'ondes planes confinées dans cette cavité.

Une cavité plane peut être simplement modélisée par deux miroirs parallèles séparés par un milieu d'indice complexe $\underline{n}$ (Fig. 6.1). Elle est équivalente à un système Fabry-Perrot. Un mode correspond à un vecteur d'onde associé à un champ stationnaire. Le champ stationnaire est obtenu pour des interférences constructives d'ondes planes se propageant dans la cavité. On

calcule en toute position z_0 de la cavité, l'interférence entre les ondes successivement réfléchies par les miroirs. La polarisation $\vec{\chi}$ d'une onde plane $E_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$ se décompose en :

$$\vec{\chi} = a_z \vec{\chi}_z + a_{||} \vec{\chi}_{||} \quad (6.32)$$

On calcule le champ pour chacune de ces deux polarisations, perpendiculaire au plan ($\vec{\chi}_z$) et parallèle au plan ($\vec{\chi}_{||}$). Ces vecteurs sont tous unitaires. Les coefficients de réflexion dépendent de la polarisation de l'onde dans la base transverse électrique (TE ou s) et transverse magnétique (TM ou p). ces deux polarisations se décomposent dans la base précédente comme suit :

$$\vec{\chi}^s = \vec{\chi}_{||}^s \quad (6.33)$$

$$\vec{\chi}^p = \sin(\theta) \vec{\chi}_z^p + \cos(\theta) \vec{\chi}_{||}^p \quad (6.34)$$

En toute position z_0 , l'expression du champ polarisé selon s ou p s'obtient comme limite de la série des ondes réfléchies sur les miroirs et se propageant selon $\vec{k}_z + \vec{k}_{||}$ et $-\vec{k}_z + \vec{k}_{||}$ (voir Fig. 6.1) :

$$\begin{aligned} \vec{E}^{s,p}(\mathbf{z}_0, \lambda, \theta) &= \left(1 + r_1^{s,p} e^{-i \frac{4\pi}{\lambda} n(\frac{l}{2} - z_0) \cos(\theta)}\right) E_0 \sum_{j=0}^{\infty} (r_1^{s,p} r_2^{s,p} e^{-i \phi_{cav}})^j \vec{\chi}_{s,p}^{\rightarrow} \\ &\quad + \left(1 + r_2^{s,p} e^{-i \frac{4\pi}{\lambda} n(\frac{l}{2} + z_0) \cos(\theta)}\right) E_0 \sum_{j=0}^{\infty} (r_1^{s,p} r_2^{s,p} e^{-i \phi_{cav}})^j \vec{\chi}_{s,p}^{\rightarrow} \\ &= \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{A}^{s,p}(\lambda, \theta) \cdot \mathbf{P}^{s,p}(\mathbf{z}_0, \lambda, \theta) \cdot \vec{\chi}_{s,p}^{\rightarrow} \end{aligned} \quad (6.35)$$

avec :

- Le déphasage de l'onde dû au parcours de la cavité :

$$\phi_{cav} = \frac{4\pi}{\lambda} n l \cos(\theta) \quad (6.36)$$

- La fonction d'Airy :

$$A(\lambda, \theta) = \frac{1}{1 - r_1 r_2 e^{-i \phi_{cav}}} \quad (6.37)$$

- La modulation de la valeur du champ en fonction de la position z_0

$$P(z_0, \lambda, \theta) = 2 + r_1 e^{-i \frac{4\pi}{\lambda} n(\frac{l}{2} - z_0) \cos(\theta)} + r_2 e^{-i \frac{4\pi}{\lambda} n(\frac{l}{2} + z_0) \cos(\theta)} \quad (6.38)$$

- La composante selon z du vecteur d'onde :

$$k_z = \vec{k} \cdot \vec{z} = \frac{2\pi}{\lambda} n \cos(\theta). \quad (6.39)$$

On déduit la valeur des champs de Equ. 6.35 et de la décomposition des polarisations s et p dans la base $(\vec{\chi}_z, \vec{\chi}_{||})$:

$$\|\vec{E}^s\|^2 = E_0 \|A^s P^s\|^2 \quad (6.40)$$

$$\|\vec{E}_z^p\|^2 = E_0^2 \sin^2(\theta) \|A^p P^p\|^2 \quad (6.41)$$

$$\|\vec{E}_{||}^p\|^2 = E_0^2 \cos^2(\theta) \|A^p P^p\|^2 \quad (6.42)$$

La cavité a pour effet de quantifier les vecteurs d'ondes $\vec{k}_z$. L'amplitude du champ est proportionnelle à la **fonction d'Airy** quelle que soit la position de la source ponctuelle dans la cavité et la polarisation de l'onde plane. Un mode de la cavité correspond au maxima de la norme de la fonction d'Airy. Chaque mode sera associé à une longueur d'onde et un angle. Nous allons donc introduire une représentation des modes sous la forme d'une cartographie paramétrée en λ et θ (voir Fig. 6.2).

Les modes de la cavité sont donnés par les maxima de $\|A\|^2$. Nous allons aborder 3 cas :

1. La cavité idéale :
 - Miroirs parfaits : $r_1 = r_2 = \pm 1$.
 - Indices sans dispersion : n est constant.
2. La cavité réelle. On donne l'influence de trois types de perturbations par rapport au modèle de la cavité parfaite :
 - L'indice n n'est pas constant.
 - Les miroirs ont de faibles déphasages.
 - Les coefficients de réflexion ont une phase nulle (ou de π) constante, mais ne valent pas 1 en norme : $r_1 \in [0, 1[$ et $r_2 \in [0, 1[$. On donne les valeurs analytiques simples du facteur de qualité et de l'angle d'ouverture du lobe pour ce cas.
3. La cavité à miroirs de Bragg.

Pour des miroirs de réflectivité inférieure à 1, chaque mode présente une extension :

1. **En longueur d'onde.** Pour un angle θ fixé, on caractérise la largeur du spectre de la fonction d'Airy par le facteur de qualité Q :

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (6.43)$$

$\Delta\lambda$ est la largeur à mi-hauteur de $\|A\|^2(\lambda)$.

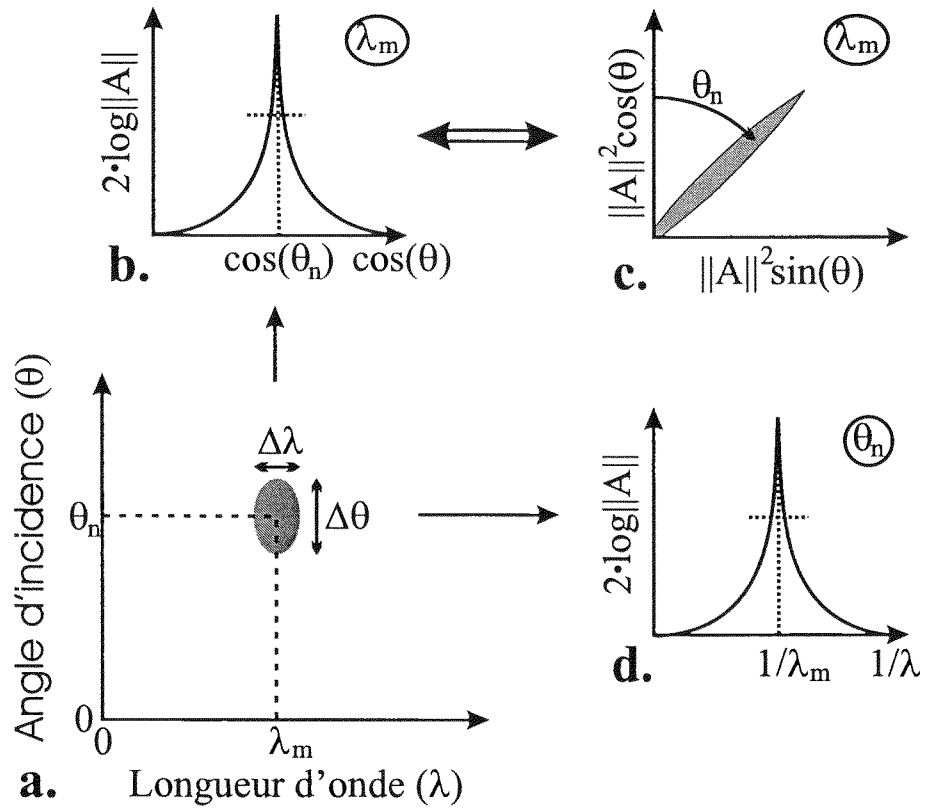


FIG. 6.2 – Schéma a., diagramme de modes paramétré en longueur d'onde et angle d'incidence. Les extensions du mode (λ_m, θ_n) dans ce plan sont l'angle d'ouverture $\Delta\theta$ et la largeur spectrale $\Delta\lambda$. Schéma b., coupe du diagramme de mode à longueur d'onde fixe. Schéma c., *idem* en représentation polaire. Schéma d., coupe du diagramme de mode à angle d'incidence fixe.

2. **En angle.** A longueur d'onde fixée, on nomme lobe la représentation polaire de la fonction d'Airy autour d'un maxima θ_m (voir Fig. 6.2). Les modes sont à symétrie de révolution autour de la verticale à la cavité. Le lobe est caractérisé par son angle d'ouverture. On peut utiliser deux définitions pour l'angle d'ouverture :

- **Pour une émission selon la normale,** on calcule le demi-angle au sommet de l'angle solide contenant la moitié de l'intensité $I(\theta)$ intégrée du lobe. Le lobe est à symétrie de révolution, on intègre sur des couronnes $2\pi \sin(\theta)d\theta$. $\Delta\theta$ est définie par :

$$\int_0^{\Delta\theta} I(\theta)2\pi \sin(\theta)d\theta = \frac{1}{2} \int_{\text{lobe}} I(\theta)2\pi \sin(\theta)d\theta \quad (6.44)$$

- **Pour n'importe quel θ_m ,** on prend la largeur à mi-hauteur du pic d'intensité en fonction de l'angle. LMHA est définie par :

$$\|A\|^2 \left(\theta_m \pm \frac{\text{LMHA}}{2} \right) = \frac{\|A\|^2(\theta_m)}{2} \quad (6.45)$$

6.2.2 Cavité idéale

Le cas idéal correspond à une cavité composée de deux miroirs parfaits et d'un milieu sans dispersion. Les coefficients de réflexion $r_1 = r_2$ sont constants, égaux à 1 ou $e^{i\pi}$ selon la polarisation de l'onde.

Modes

Les maxima de $\|A\|^2$ sont des fonctions de Dirac $\delta(\phi_1 + \phi_2 - \phi_{cav})$. La somme des phases à la réflexion sur les miroirs, $\phi_1 + \phi_2$, vaut 0 à 2π près. La condition de résonance s'écrit :

$$\phi_{cav} \hat{=} 2kl \cos(\theta) = 2m\pi \quad (6.46)$$

$$\Rightarrow \vec{k} \cos(\theta) = m \frac{\pi}{l} \vec{u} \quad \text{avec } m \in \mathbf{N}^* \quad (6.47)$$

Le diagramme Fig. 6.3 représente les modes d'une cavité plane parfaite représentée dans le plan longueur d'onde, angle d'incidence. A incidence normale ($\theta = 0$), les modes correspondent à des divisions entières d'une longueur d'onde maximale égale à deux fois l'épaisseur optique (L) de la cavité :

$$\lambda_m(\theta = 0) = \frac{\lambda_0}{m} \quad \text{avec } \lambda_0 \hat{=} 2nl = 2L \quad (6.48)$$

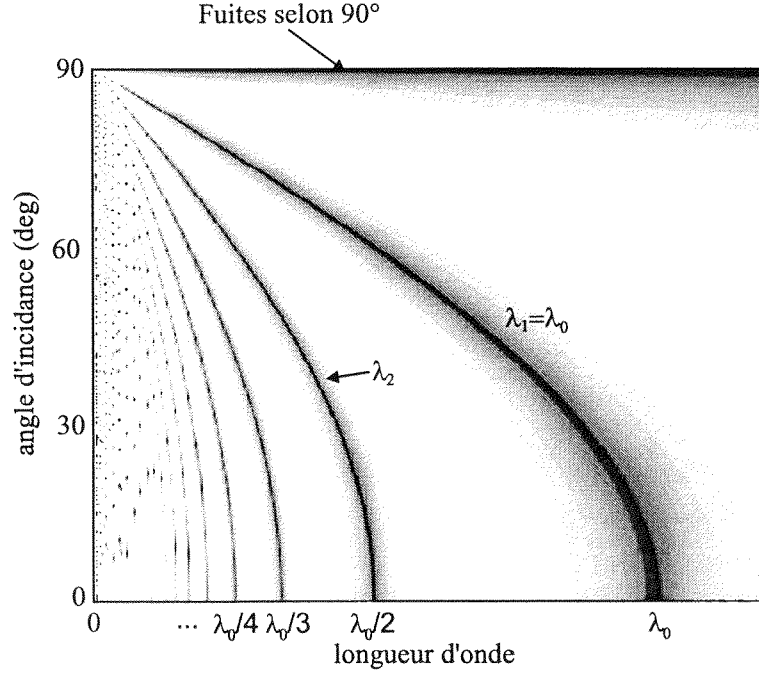


FIG. 6.3 – Diagramme de modes pour une cavité idéale. Elle est composée de deux miroirs parfaits séparés par une épaisseur $\frac{\lambda_0}{2}$ de vide. Les arêtes noires correspondent aux modes.

Pour un angle d'incidence arbitraire, ces modes deviennent :

$$\lambda_m(\theta) = \frac{\lambda_0}{m} \cos(\theta) \quad (6.49)$$

En augmentant l'angle d'incidence, on diminue la taille relative de la cavité. Le calcul d'interférence entre les ondes planes est réalisé dans le plan d'onde. En augmentant l'angle d'incidence, on diminue la différence de chemin optique entre les ondes.

Les équations Eqs. 6.48 et 6.49 montrent que pour un angle fixe, il existe une infinité de modes en fonction de la longueur d'onde. Aboutissant à un continuum aux basses longueurs d'ondes.

Pour une longueur d'onde fixe, il existe une discrétisation des angles d'incidence pour lesquelles il y a résonance :

$$\cos(\theta_m(\lambda)) = m \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (6.50)$$

Le cosinus étant compris entre 0 et 1, le nombre d'angles accessibles est fini.

Fuites dans le plan

Pour une incidence de 90 degrés, on a un maxima de $\|A\|^2$ quelle que soit la longueur d'onde. Il n'y a pas de confinement de la lumière émise dans le plan par les miroirs. Il n'y a pas de résonance. On parlera de **fuites dans le plan de la cavité**.

Cavité mono-mode

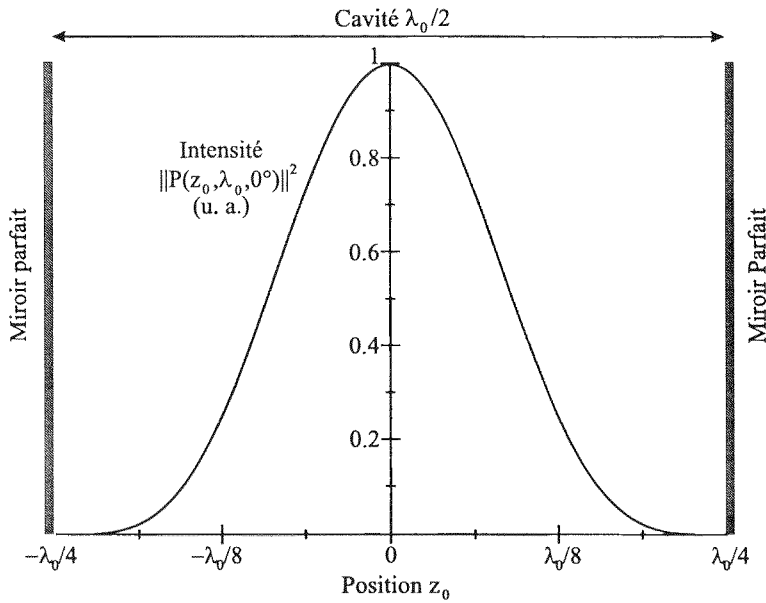


FIG. 6.4 – Intensité de la fonction $P(z_0, \lambda_0, 0^\circ)$ représentant la modulation de la valeur du champ dans une cavité en fonction de la position z_0 . L'incidence est normale et la longueur d'onde vaut λ_0 .

Pour la longueur d'onde $\lambda = \lambda_0 = 2L$, on déduit des Eqs. 6.49 et Equ. 6.50 qu'il n'existe qu'un mode selon la verticale ($m = 1$), en plus des fuites dans le plan de la cavité. On peut montrer [104, 89] que ce cas correspond au maximum de l'amplification de l'émission spontanée pour une cavité à base de miroirs de Bragg.

De plus, l'équation Equ. 6.38 montre que pour amplifier l'émission verticale (incidence à 0 degré), l'émetteur doit être placé au centre de la cavité, sur le ventre du champ (voir Fig. 6.4).

6.2.3 Cavité réelle

Pour une cavité réelle, les équations 6.48, 6.49 et 6.50 ne sont pas généralisables.

Dispersion du matériaux de coeur

Considérons la cavité d'épaisseur optique $L \hat{=} n(\lambda_0)l = \frac{\lambda_0}{2}$. Les modes ne correspondent plus à des divisions entières λ_0 . En tenant compte de la dispersion sur l'indice, l'équation 6.49 devient :

$$\frac{\lambda_m(\theta)}{n(\lambda_m)} = \frac{\lambda_0}{n(\lambda_0)} \frac{\cos(\theta)}{m} \quad (6.51)$$

La solution numérique de Eq. 6.51 n'est pas simplement déductible de sa forme analytique. L'introduction de la dispersion implique un décalage des modes par rapport aux solutions données par Eq. 6.49. Ce décalage peut être estimé à partir de Eq. 6.51 :

$$\lambda_m^{sd} - \lambda_m^{ad} \propto \frac{\Delta n}{m} \text{ avec } \Delta n = n(\lambda_0) - n(\lambda_m^{ac}) \quad (6.52)$$

λ_m^{ad} longueur d'onde du mode avec dispersion.

λ_m^{sd} longueur d'onde du mode sans dispersion.

Le décalage sera donc d'autant moins important que la dispersion est faible et l'ordre du mode élevé.

Déphasage des miroirs : miroirs métalliques

Prenons une cavité idéale dont l'un de ses miroirs a un léger déphasage à la réflexion : $\delta\phi(\lambda, \theta)$ (ou $\pi - \delta\phi(\lambda, \theta)$). C'est le cas des miroirs métalliques. Ce déphasage a pour effet de déplacer les modes dans le plan (λ, θ) :

$$\lambda_m(\theta) = \frac{\lambda_0}{m - \frac{\delta\phi}{2\pi}} \cos(\theta) \quad (6.53)$$

Pour un miroir métallique, $\delta\phi$ est positif. Les longueurs d'onde de résonance sont décalées vers les grandes longueurs d'onde : **La pénétration de l'onde dans le miroir induit une augmentation de la taille de la cavité.**

Réflexivité $\neq 1$

On calcule le facteur de qualité de la cavité, en fonction des coefficients de réflexions des miroirs, avec les hypothèses :

- n est constant.

– Les phases des miroirs sont constantes.

L'intensité du champ dépend du carré de la norme de la fonction d'Airy.

On définit $\Delta\lambda$ tel que : $\frac{1}{2}\|A(\lambda_0, 0)\|^2 = \|A(\lambda_0 \pm \frac{\Delta\lambda}{2}, 0)\|^2$

Avec Equ. 6.37, il vient le facteur de qualité :

$$Q = \frac{\lambda_0}{\Delta\lambda} = \pi \frac{(R_1 R_2)^{1/4}}{1 - (R_1 R_2)^{1/2}} \quad (6.54)$$

Avec $R_1 = r_1^2$ et $R_2 = r_2^2$ les réflectivités des miroirs.

On peut également calculer l'angle d'ouverture des lobes LMHA pour un mode (λ_i, θ_i) (en radian) :

$$\text{LMHA} = \sqrt{\frac{4\lambda_i}{\pi\lambda_0} \frac{(1 - (R_1 R_2)^{1/2})}{(R_1 R_2)^{1/4}}} \quad (6.55)$$

Pour une émission verticale à λ_0 , le produit du facteur de qualité par le carré de l'angle d'ouverture est constant :

$$\text{LMHA}^2 \cdot Q = 4 \quad (6.56)$$

La sélection en longueur d'onde s'accompagne donc toujours d'une émission directive.

6.2.4 Les miroirs

Pour réaliser les cavités planes, il est possible d'utiliser des miroirs métalliques ou des miroirs de Bragg. **Notre but étant de réaliser des cavités à émission verticale, il est nécessaire qu'au moins un des miroirs soit un miroir de Bragg.** Les cavités à miroirs métalliques sont utilisées pour leur émission dans le plan. Nous allons faire une brève comparaison des avantages et les inconvénients des deux types de miroirs.

réflectivité

Le coefficient de réflexion sur un miroir métallique est déterminé par le contraste d'indice entre le métal et la couche le recouvrant. Un miroir parfait peut être vu comme un miroir métallique d'indice complexe infini. Il est facile d'atteindre un coefficient de réflexion supérieur à 0.9 pour une gamme de longueur d'onde. La figure Fig. 6.5 montre les coefficients de réflexion pour de l'argent, de l'or et de l'aluminium. Le miroir d'argent a la meilleure réflectivité dans la gamme de longueur d'onde d'émission des nc-Si.

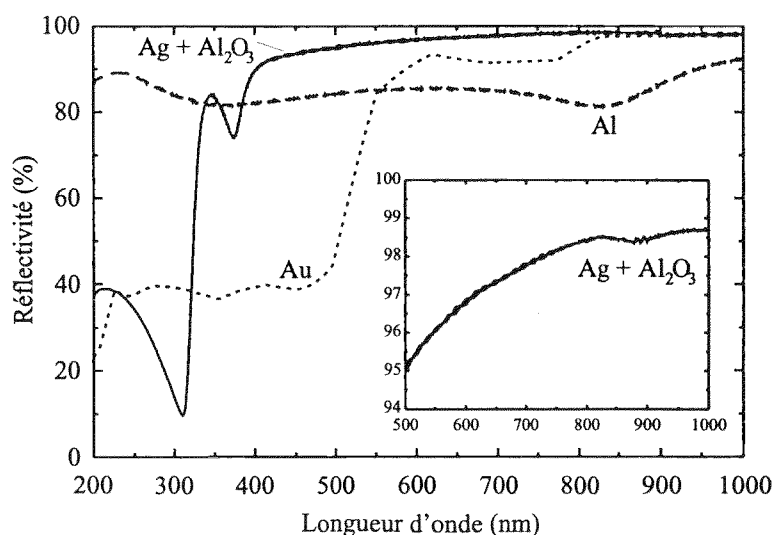


FIG. 6.5 – Coefficients de réflexion en intensité R de miroirs métalliques. En trait continu, R mesuré pour un miroir d'argent recouvert d'alumine (SA-GEM, Evap Service). En trait discontinu, R mesuré pour un miroir d'Aluminium. En pointillé, R théorique pour un miroir d'or.

Mais les coefficients de réflexion des miroirs métalliques restent limités. Or les expressions du facteur de qualité Equ. 6.54 et de l'angle d'ouverture des lobes Equ. 6.55 ne dépendent que des coefficients de réflexion. Si on veut une émission très directive avec une largeur spectrale faible, il faut des coefficients de réflexion les plus proches de 1 possibles. Les miroirs de Bragg, dont la réflectivité peut tendre vers 1, doivent être préférés aux miroirs métalliques.

absorption

Deux défauts du miroir métallique incitent également à l'utilisation de miroirs de Bragg composés de couches diélectriques transparentes :

1. L'absorption dans la couche de métal. La fraction de l'onde non réfléchie par un miroir métallique est absorbée, alors qu'elle est transmise pour un miroir de Bragg.
2. D'un point de vue expérimental, il est compliqué de faire de la PL sur des structures composées de miroirs métalliques.

Angles de Fuites

On va montrer dans la partie suivante que les miroirs de Bragg ont des angles de fuites, *c.a.d.* des angles pour lesquels les miroirs transmettent à la

longueur d'onde de résonance définie selon la normale. Ces angles amènent des pertes. Il n'y a pas ce problème avec des miroirs métalliques.

Conclusion

Notre but est d'obtenir des cavités à émission verticale. L'utilisation de miroirs de Bragg nous est donc imposée pour au moins un des deux miroirs, même si cela nous impose une augmentation moindre du taux d'émission spontanée [104]. Pour une meilleure utilisation des miroirs de Bragg, il faut résoudre un problème : les angles de fuites.

6.3 Les miroirs de Bragg

Un miroir de Bragg consiste en un empilement périodique de couches de diélectriques.

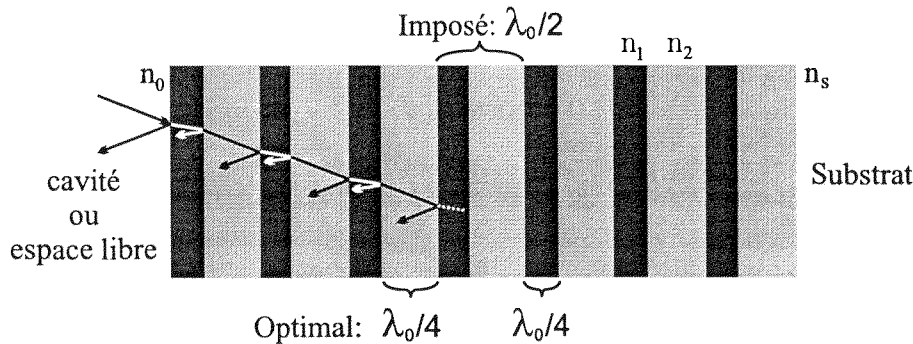


FIG. 6.6 – Schéma de principe d'un miroir de Bragg. Ici, $n_1 > n_2$

Un coefficient de réflexion proche de 1 correspond à des interférences constructives entre les ondes planes successivement réfléchies à chacune des interfaces des couches constituant le miroir de Bragg. De même, le miroir transmet lorsque ces interférences sont destructives. La condition nécessaire pour obtenir un miroir de Bragg résonnant à une longueur d'onde λ_0 est que le chemin optique dans un bi-couche soit demi-onde ($\frac{\lambda_0}{2}$). De plus, un empilement de couche quart d'onde ($\frac{\lambda_0}{4}$) minimise le nombre de couches nécessaires pour obtenir un coefficient de réflexion élevé. Dans cette partie, nous allons chercher à répondre à plusieurs questions :

1. Peut-on éliminer les angles de fuites ?
2. Quelle est la contribution des angles critiques de réfraction données par la loi de Snell-Descartes sur le coefficient de réflexion du miroir de Bragg ?

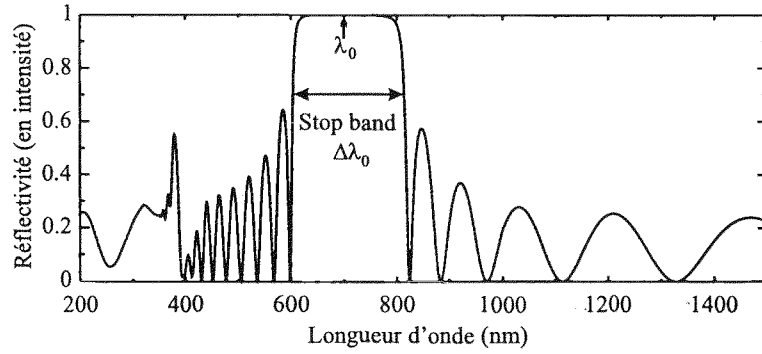


FIG. 6.7 – Réflectivité en intensité d'un miroir de Bragg composé de 10 couches $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ demi-onde. Chaque couche est quart d'onde. La longueur d'onde de résonance λ_0 vaut 700 nm. L'incidence est normale.

3. Est-il possible de modéliser simplement un miroir de Bragg en le remplaçant par une couche posée sur un miroir assimilable à un miroir métallique ?

On proposera des solutions pour optimiser l'utilisation des miroirs de Bragg. On discutera notamment de l'utilisation des angles critiques de réfraction pour obtenir un confinement angulaire total.

6.3.1 *Stop band* et réflectivité

On appelle *Stop band* la gamme de longueur d'onde du miroir de Bragg entourant λ_0 , dont la réflectivité vaut 1 (voir Fig. 6.7). Pour confiner l'émission d'un émetteur, il faut que le *stop band* soit plus large que son spectre d'émission. Le *stop band* et la réflectivité à la longueur d'onde de résonance λ_0 sont définis par le contraste d'indice entre les couches. En utilisant les notations définies dans la figure Fig. 6.6, le coefficient de réflexion en amplitude d'un empilement quart d'onde vaut pour la longueur d'onde λ_0 :

$$r(\lambda_0) = \frac{n_0 - n_s \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{2m_c}}{n_0 + n_s \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{2m_c}} \quad (6.57)$$

m_c correspond au nombre de couches du miroir.

Le *stop band* $\Delta\lambda_0$ vaut approximativement [109] :

$$\frac{\Delta\lambda_0}{\lambda_0} = \frac{4}{\pi} \arcsin \left(\frac{|n_1 - n_2|}{n_1 + n_2} \right) \quad (6.58)$$

De ces deux relations, on peut conclure qu'un miroir est d'autant plus efficace que son nombre de couches est élevé et que les matériaux le composant présentent un fort contraste d'indice. Mais ces relations ne donnent pas d'informations sur l'évolution de la réflectivité avec l'angle d'incidence, donc sur le confinement de la lumière pour une longueur d'onde. Par la suite, on présente le calcul du coefficient de réflexion en fonction de l'angle et de la longueur d'onde.

Nous allons d'abord présenter les résultats de calculs de la norme du coefficient de réflexion. Puis, nous présenterons la phase à la réflexion. Nous introduirons la notion de *longueur équivalente* pour modéliser la phase dans le *stop band*.

6.3.2 Résultats de calculs : La réflectivité en norme

Les figures Fig. 6.8 et Fig. 6.9 montrent l'évolution des coefficients de réflexion pour deux configurations différentes et selon les deux polarisations *s* et *p*. Les deux miroirs étudiés sont résonants à 600 nm et sont composés de dix bi-couches. Le choix de la longueur d'onde de résonance est arbitraire. chaque bi-couche est composée d'une couche quart d'onde de SiO₂ et d'une couche quart d'onde de TiO₂. Le milieu ambiant est de la silice. Seul le substrat varie entre les deux calculs :

1. Fig. 6.8 : le substrat est du SiO₂. Il n'y a pas d'angle critique de réfraction.
2. Fig. 6.9 : le substrat est de l'air. Il y a un angle critique de réfraction à l'interface entre la dernière couche de SiO₂ et l'air.

Angles de fuite

La fig. 6.8 montre comment évolue le coefficient de réflexion d'une structure sans angles critiques. Le *stop band* pour les deux polarisations se décale dans le bleu avec l'augmentation de l'angle d'incidence. De plus, la largeur du *stop band* de la polarisation *p* diminue avec l'angle tandis que celle de la polarisation *s* est approximativement constante. A $\sim 60^\circ$, le coefficient de réflexion de la polarisation *p* est quasiment nul pour toutes les longueurs d'onde. On retrouve l'angle de Brewster.

Le déplacement dans le bleu du *stop band* des miroirs de Bragg induit des angles de fuites pour les deux polarisations. Si on utilise les miroirs de Bragg à leur longueur d'onde de résonance (600 nm), on constate que le miroir transmet pour un angle supérieur à :

- $\theta_f^p = 35^\circ$ pour la polarisation *p*.
- $\theta_f^s = 60^\circ$ pour la polarisation *s*.

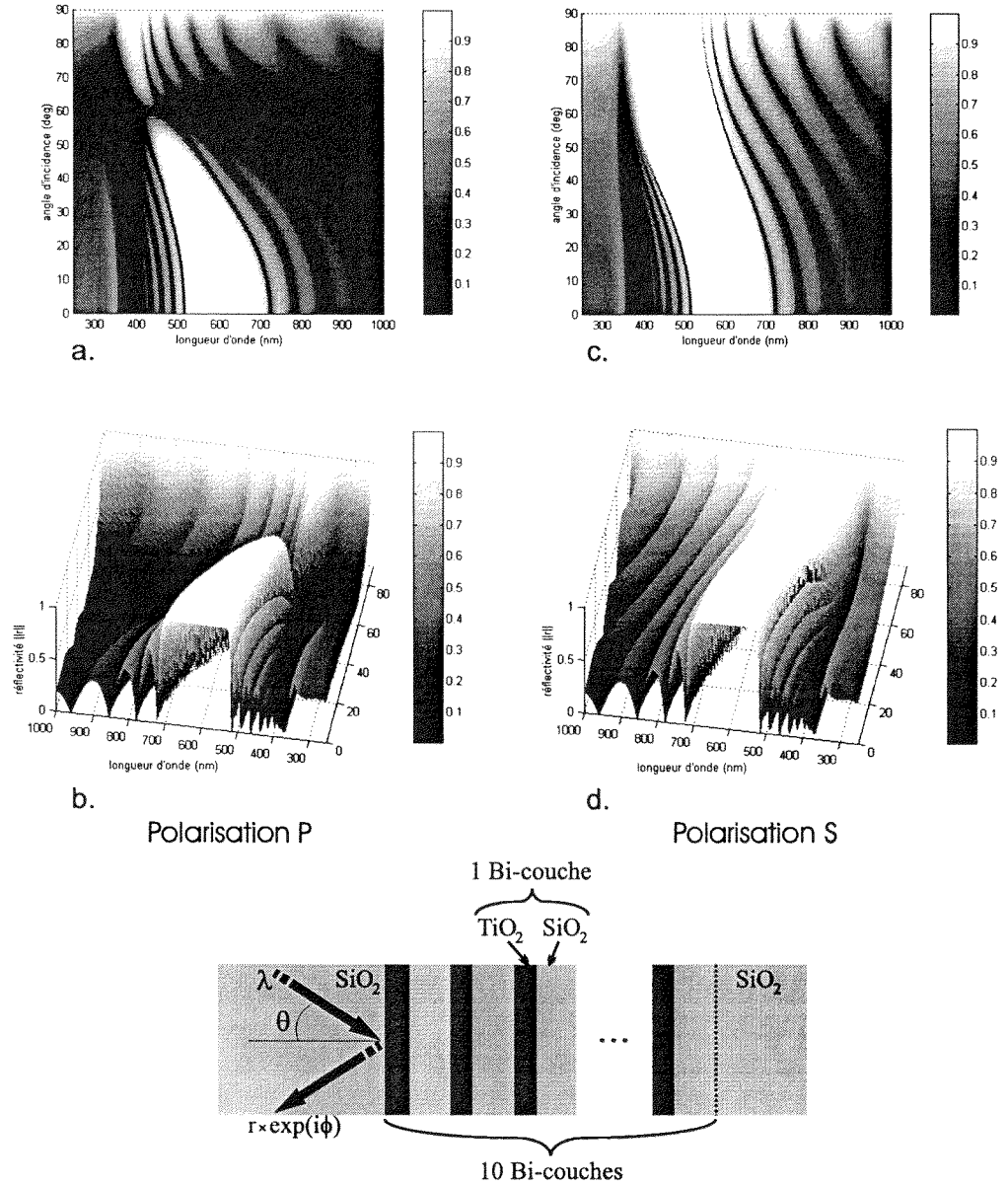


FIG. 6.8 – Les coefficients de réflexion en amplitude sont tracés dans le plan longueurs d'onde/angles d'incidence. Ils correspondent à la structure représentée dans le schéma. Les figures dans une colonne représentent le même calcul (la même polarisation). A gauche, on montre la polarisation p . A droite, on montre la polarisation s .

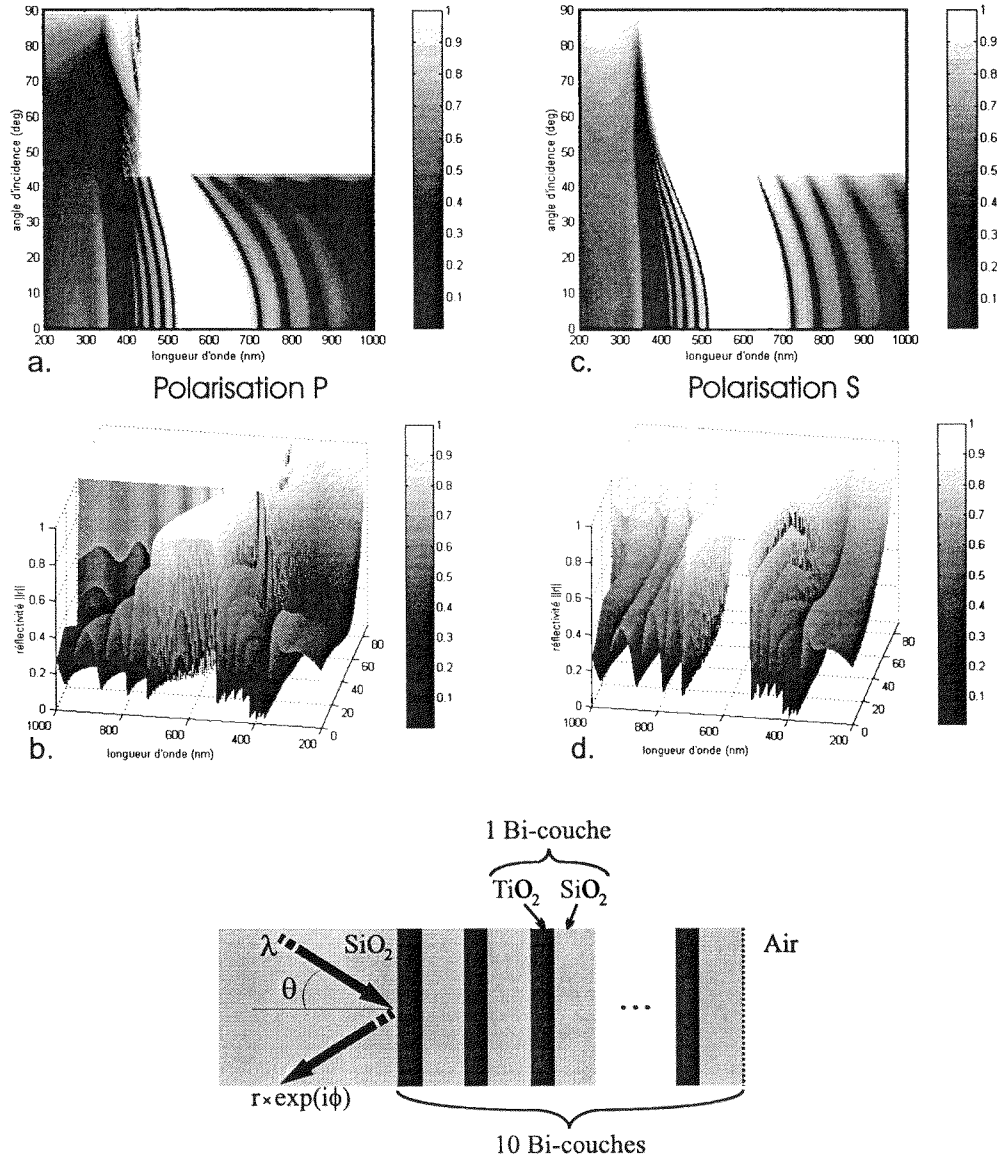


FIG. 6.9 – Les coefficients de réflexion en amplitude sont tracés dans le plan longueurs d'onde/angles d'incidence. Ils correspondent à la structure représentée dans le schéma. Les figures dans une colonne représentent le même calcul (la même polarisation). A gauche, on montre la polarisation p . A droite, on montre la polarisation s .

Les angles de fuite correspondent aux angles supérieurs à θ_f .

Considérons maintenant la Fig. 6.9. La comparaison avec la Fig. 6.8 montre l'apparition d'une zone de réflectivité 1 pour les angles supérieurs à $\theta_c=44^\circ$ et pour toutes les longueurs d'ondes pour lesquelles le TiO_2 n'absorbe pas (> 400 nm). θ_c correspond à l'angle maximal de réfraction lors du passage d'une onde d'un milieu d'indice élevé (ici le SiO_2) à un milieu d'indice plus faible (ici l'air). Dans le cas présenté dans la figure Fig. 6.9, la réflexion totale se situe entre la dernière couche du miroir de Bragg et l'air, mais sa valeur est définie par le contraste d'indice entre les deux couches extrêmes de la structure : le SiO_2 et l'air. Le SiO_2 a une faible dispersion d'indice dans la gamme allant de 400 nm à 1000 nm, θ_c est donc quasiment indépendant de la longueur d'onde. L'angle critique de réfraction implique une diminution de la gamme d'angles de fuite :

1. Pour $\theta_f < \theta_c$: Les angles de fuite se situent entre θ_f et θ_c . C'est le cas de la polarisation p à la longueur d'onde de résonance.
2. Pour $\theta_f > \theta_c$: Il n'y a plus d'angles de fuite. C'est la cas de la polarisation s à la longueur d'onde résonance.

La comparaison des deux résultats de simulation montre que **l'on doit séparer deux phénomènes pour interpréter les maxima du coefficient de réflexion : les interférences constructives et les angles critiques de réfraction.**

De plus, **on peut aboutir à un confinement total de la lumière pour une longueur d'onde inférieure à la longueur d'onde de résonance.** On voit dans la figure Fig. 6.9, qu'à 550 nm il n'y a aucun angle de fuite pour les deux polarisations.

6.3.3 Angles critiques et ordre des couches

Nous allons montrer l'influence de l'ordre des couches sur la détermination de la norme du coefficient de réflexion et de la phase à la réflexion.

On va d'abord démontrer que la norme du coefficient de réflexion d'un empilement de couches diélectriques est égale à 1 si il y a une interface dans l'empilement de couches pour laquelle la norme du coefficient de réflexion est égale à 1. On va le démontrer pour un système à trois couches, substrat, couche intermédiaire et milieu extérieur (voir Fig. 6.10). En raisonnant par récurrence, cela revient à le démontrer pour un milieu stratifié avec un nombre de couches quelconque. Le coefficient de réflexion totale du système à trois couches s'écrit :

$$r_{tot} = r + tt'r_0e^{i\beta} + (-r)tt'r_0^2(e^{i\beta})^2 + (-r)^2tt'r_0^3(e^{i\beta})^3 \dots$$

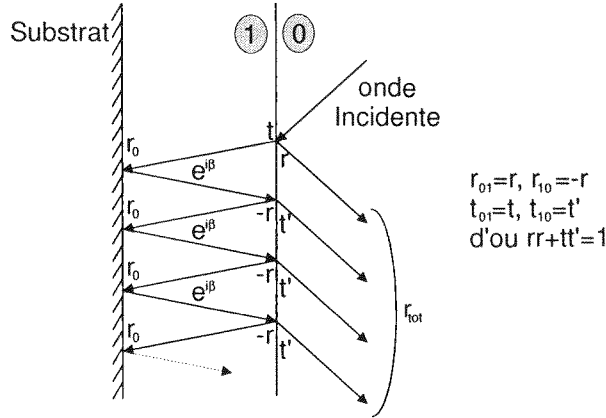


FIG. 6.10 – Définition des notations pour le calcul du coefficient de réflexion.

$$\begin{aligned}
 &= r + tt'r_0e^{i\beta} \left(\sum_{l=1}^{\infty} (-rr_0e^{i\beta})^l \right) \\
 &= r + tt'r_0e^{i\beta} \frac{1}{1 + rr_0e^{i\beta}}
 \end{aligned} \tag{6.59}$$

Par définition $r^2 + tt' = 1$. De plus, la réflexion est totale entre le substrat et la couche 1, r_0 s'écrit donc $e^{i\varphi}$. On note $\phi = \beta + \varphi$. l'expression de r_{tot} est alors :

$$r_{tot} = \frac{r + e^{i\phi}}{1 + re^{i\phi}} \tag{6.60}$$

Comme les milieux 0 et 1 sont pris sans absorption, r est réel, donc la norme de r_{tot} est 1. Toutefois r_{tot} a une phase. Il est important de préciser que nous n'avons à aucun moment introduit l'angle d'incidence ou la longueur d'onde dans cette démonstration. Ceci implique qu'un empilement de couches quelconque peut avoir un coefficient de réflexion égal à 1 en norme sur tout une gamme d'angles et de longueurs d'onde si deux conditions sont satisfaites :

1. A une interface, le coefficient de réflexion est égal à 1 en norme.
2. Les matériaux composant les couches sont sans absorption.

La phase à la réflexion est influencée par la position, dans l'empilement de couches, des interfaces présentant un angle critique. La Fig. 6.11 montre le cas d'un miroir de Bragg tel que $n_0 > n_1 > n_2 > n_s$. Il y a donc trois angles critiques successifs, $\theta_1 = \text{asin}(\frac{n_s}{n_0})$, $\theta_2 = \text{asin}(\frac{n_2}{n_0})$ et $\theta_3 = \text{asin}(\frac{n_1}{n_0})$:

1. $\theta < \theta_1$: Le coefficient de réflexion est entièrement défini par les phénomènes d'interférence.

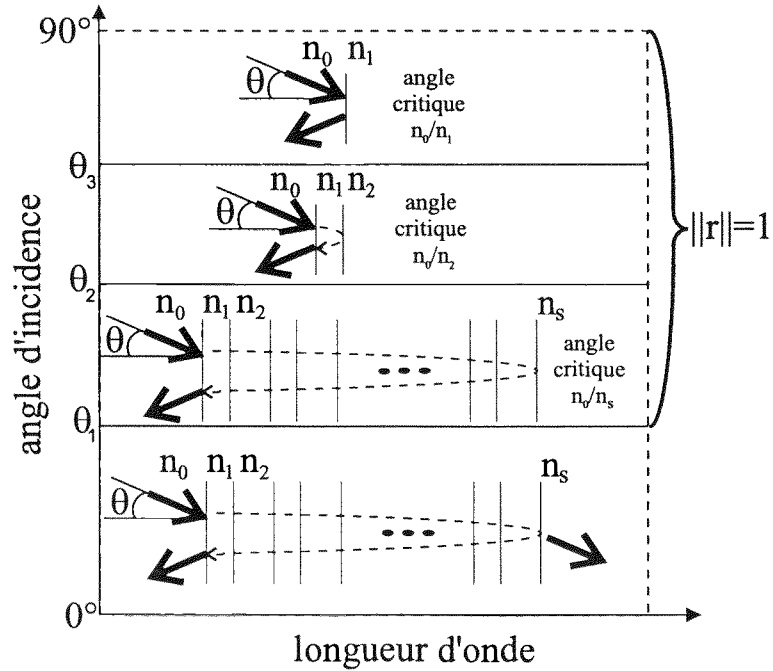


FIG. 6.11 – Propagation du champ dans un miroir de Bragg. On suppose $n_0 > n_1 > n_2 > n_s$. Les indices sont considérés constant. θ_1 , θ_2 et θ_3 sont les angles critiques donnés par la loi de Snell-Descartes.

2. $\theta_1 < \theta < \theta_2$: L'angle critique se situe à la dernière interface. Le coefficient de réflexion vaut 1 en norme. Dans le *stop band*, la phase est quasiment identique à la phase induite par un empilement de Bragg.
3. $\theta_2 < \theta$ et $\theta_3 < \theta$: Le coefficient de réflexion vaut 1 en norme. La phase n'est pas définie par l'empilement de Bragg. Dans le cas d'une cavité, ces gammes d'angles correspondent aux ondes guidées.

Conclusion

Les cavités planes sont composées de deux miroirs entourant une couche de cavité (voir Fig. 6.12). Le miroir déposé sur un substrat est nommé *miroir inférieur*. La cavité est à émission verticale, le *miroir supérieur* a donc une face à l'air. On souhaite profiter de l'effet des angles critiques sur le confinement de la lumière et on souhaite éviter les ondes guidées. On choisit donc de prendre :

1. Pour éviter les ondes guidées : $n_2 = n_0 < n_1$. la couche de cavité sera en SiO_2 et la première couche des miroirs de Bragg en

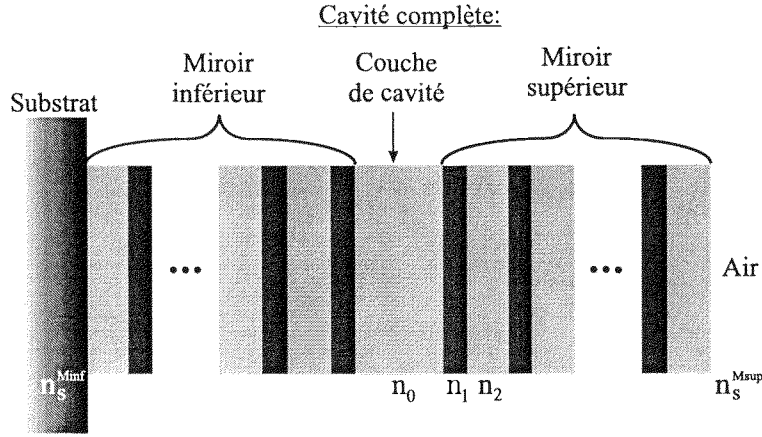


FIG. 6.12 – Schéma d'une cavité complète composée de deux miroirs de Bragg.

TiO_2 .

2. Pour bénéficier des angles critiques : si possible, $n_0 > n_s^{Msup}$ et $n_0 > n_s^{Minf}$.

On ne peut pas respecter la condition $n_0 > n_s^{Msup}$. On ne peut donc profiter des angles critiques que pour le *miroir supérieur*. **Pour renforcer le coefficient de réflexion du *miroir inférieur*, on peut choisir d'utiliser un miroir métallique en guise de substrat.**

6.3.4 Profondeur équivalente : étude de la phase dans le *stop band*

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la phase dans *stop band*. Nous souhaitons représenter un miroir de Bragg par un système équivalent (voir Fig. 6.13) composé : d'une couche d'épaisseur L_{eq} sur un miroir de déphasage à la réflexion constant. Cette représentation est possible si la phase est proportionnelle à la pulsation et au cosinus de l'angle d'incidence.

Le déphasage induit par le système équivalent présenté sur la Fig. 6.13 a pour expression :

$$\phi_{eq} = \phi_0^* - \overbrace{\frac{4\pi}{\lambda} n l \cos(\theta)}^1 \quad (6.61)$$

Par le calcul, nous avons observé que :

1. Pour chaque angle, la phase évolue bien proportionnellement à la pulsation, ou à l'inverse de la longueur d'onde (une onde plane). On présente

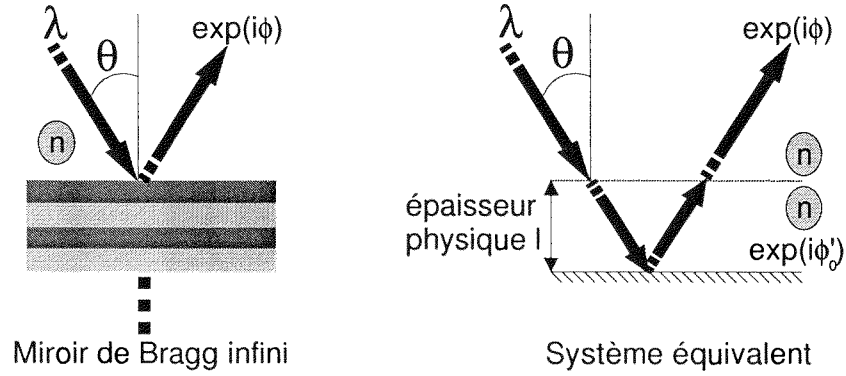


FIG. 6.13 – Schéma de gauche, miroir de Bragg avec une phase à la réflexion $\phi(\lambda, \theta)$. Schéma de droite, le modèle équivalent composé d'un miroir de déphasage à la réflexion ϕ_0^* et d'une couche de matériau d'indice n et d'épaisseur physique l .

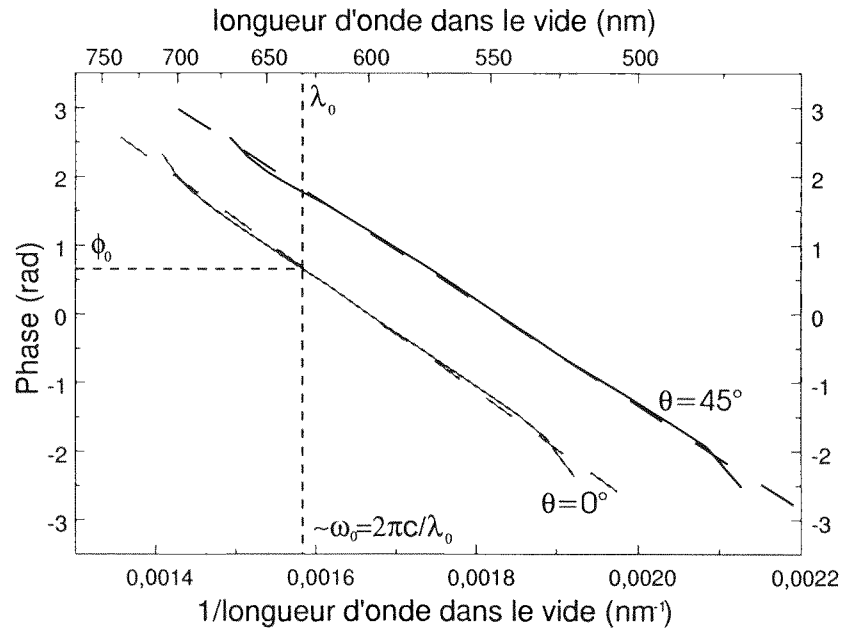


FIG. 6.14 – Évolution de la phase (polarisation s) dans le *stop band* d'un miroir composé de 10 bi-couches $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ avec un milieu ambiant en TiO_2 . On présente deux angles d'incidence, selon la normale et à 45° .

un exemple dans la figure Fig. 6.14.

2. Pour une longueur d'onde, la représentation de la phase proportionnelle au cosinus de l'angle manque de pertinence pour deux raisons :
 - Le déplacement dans le bleu du *stop band* en fonction de l'angle limite la gamme d'angles contenus dans le *stop band*.
 - La réfraction aux interfaces implique que l'angle de propagation n'est pas constant dans la structure.

Nous avons calculé les couples (ϕ_0^*, l_{eq}) . A un miroir de Bragg ne correspond pas un unique couple (ϕ_0^*, l_{eq}) permettant de modéliser le comportement du déphasage à la réflexion pour tout θ et tout λ . En effet, pour un angle d'incidence θ_{fixe} , le comportement de la phase en fonction de la longueur d'onde pourra être représenté par un couple $(\phi_0^*(\theta_{fixe}), l_\lambda(\theta_{fixe}))$. Et inversement, pour une longueur d'onde fixée λ_{fixe} , le comportement de la phase pourra être représenté par le couple $(\phi_0^*(\lambda_{fixe}), l_\theta(\lambda_{fixe}))$. Nous aurons donc deux définitions de la longueur équivalente L_{eq} :

$$L_{eq} = \begin{cases} l_\lambda(\theta_{fixe}) \rightarrow \text{Evolution de } \phi \text{ pour } \theta_{fixe} \text{ en fonction de } \lambda \\ l_\theta(\lambda_{fixe}) \rightarrow \text{Evolution de } \phi \text{ pour } \lambda_{fixe} \text{ en fonction de } \theta \end{cases}$$

Interprétation de la profondeur équivalente

Dans le cas d'une cavité (voir Fig. 6.15), l'Eq. 6.61 le terme 1 correspond à une modification de la taille de la cavité : nl devient $nl + nl_{eq}$ dans le modèle équivalent. Cette modification de la taille ne signifie pas une modification du nombre de modes par rapport à une cavité idéale d'épaisseur nl . En effet, les maxima de la norme de la fonction d'Airy dépendent de la phase à la réflexion, donc également du terme ϕ_0^* . **Ce modèle indique simplement que la phase à la réflexion sur le miroir de Bragg évolue comme le déphasage dû au parcours d'une onde dans une couche d'épaisseur optique L_{eq} .**

Dans la convention de signe choisi Fig. 6.15, montrons que cette épaisseur équivalente est additionnée à l'épaisseur de la cavité, c'est à dire $\varepsilon = +1$.

La somme des phases dans le système équivalent s'écrit : $(\sum \phi_{sys\ équ})$:

$$\begin{aligned} \sum \phi_{sys\ équ} &= \phi_{m\acute{e}tal} - \phi_{cav}^* + \phi_0^* \\ &= \phi_{m\acute{e}tal} - 4\pi n \frac{l + \varepsilon l_{eq}}{\lambda} \cos(\theta) + \phi_0^* \\ &= \phi_{m\acute{e}tal} - \underbrace{4\pi n \frac{l}{\lambda} \cos(\theta)}_{\phi_{cav}} + \underbrace{\phi_0^* - \varepsilon 4\pi n \frac{l_{eq}}{\lambda} \cos(\theta)}_{\phi_{Bragg}} = \sum \phi_{cavit\acute{e}\ r\acute{e}elle} \end{aligned}$$

En identifiant Eq. 6.61 et ϕ_{Bragg} , on montre donc que $\varepsilon = +1$. On va donner une interprétation physique de ce résultat. Dans le cas du $L_\lambda(\theta)$,

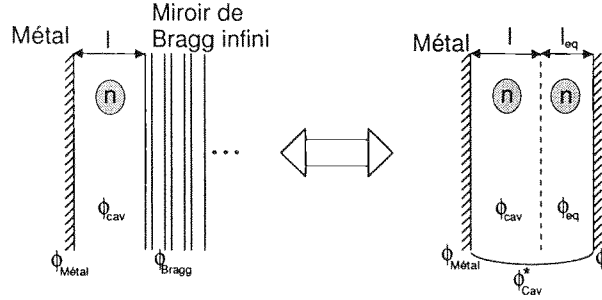


FIG. 6.15 – A gauche, cavité réelle avec un miroir métallique et un miroir de Bragg. A droite, le modèle équivalent. l est l'épaisseur physique de la cavité et l_{eq} une épaisseur équivalente du miroir de Bragg associée au déphasage ϕ_0^* . L'épaisseur totale de la cavité équivalente est $l + \varepsilon * l_{eq}$, avec $\varepsilon = \pm 1$.

la définition Eq. 6.61 de la phase équivalente représentant la phase ϕ_{Bragg} permet d'obtenir un l_{eq} positif. **L'évolution de la somme de toutes les phases dans la cavité a alors une dépendance en longueur d'onde équivalente à l'évolution de la phase dans une cavité d'épaisseur $l + l_{eq}$, supérieure à l .**

Prenons une cavité demi-longueur d'onde, composée de **deux** miroirs de Bragg identiques ayant chacun une profondeur équivalente L_1 et L_2 . On peut calculer le facteur de qualité Q_{eq} du système équivalent :

$$Q_{eq} = \pi \left(1 + 2 \frac{L_1 + L_2}{\lambda_0} \right) \frac{(R_1 R_2)^{1/4}}{1 - (R_1 R_2)^{1/2}} \quad (6.62)$$

Avec $R_1 = r_1^2$ et $R_2 = r_2^2$ les réflectivités des miroirs. Si $L_1 = L_2 = \lambda_0/2$ (par exemple), **les miroirs de Bragg augmentent le facteur de qualité** de la cavité d'un facteur 3 par rapport au cas de miroirs idéaux de phases constantes.

Expression de L_λ

On cherche l'expression du couple (L_λ, ϕ_0^*) associé au comportement du miroir de Bragg à un angle d'incidence θ . La phase à la réflexion sur un miroir de Bragg accepte un développement limité au 1^{er} ordre :

$$\phi = \phi_0(\theta, \omega_0) + (\omega - \omega_0) \frac{\partial \phi}{\partial \omega} \Big|_{\theta} (\omega_0) + \sigma((\omega - \omega_0)^2) \quad (6.63)$$

Ce qui exprimé en longueur d'onde dans le vide revient à écrire ($\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, c vitesse de la lumière) :

$$\phi = \phi_0(\theta, \lambda_0) - \lambda_0^2 \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right) \frac{\partial \phi}{\partial \lambda} \Big|_{\theta} (\lambda_0) + \sigma \left(\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^2 \right) \quad (6.64)$$

La définition des grandeurs λ_0 , ϕ_0 et ω_0 est donnée sur la figure Fig. 6.14. Le développement limité est calculé en un point $(\lambda_0, \phi_0(\lambda_0, \theta))$ de la phase dans le *stop band*. Toutefois, comme le montre la figure Fig. 6.14, la phase est linéaire en nombre d'onde dans le vide. La valeur $\frac{\partial \phi}{\partial \omega} \Big|_{\theta} (\omega_0)$ ou $-\lambda_0^2 \frac{\partial \phi}{\partial \lambda} \Big|_{\theta} (\lambda_0)$ est donc indépendante du choix du λ_0 dans le *stop band*.

On va identifier les équations Eqs. 6.64 et 6.61. L'égalité des deux équations en λ_0 donne l'expression de ϕ_0^* :

$$\phi_0^*(\theta, \lambda_0) = \phi_0(\theta, \lambda_0) + 4\pi n(\lambda_0) \frac{l_\lambda}{\lambda_0} \cos(\theta) \quad (6.65)$$

L'expression de la phase équivalente Eq. 6.61 devient donc :

$$\phi_{eq}(\theta) = \phi_0(\theta, \lambda_0) - 4\pi l_\lambda(\theta) \left(\frac{n(\lambda)}{\lambda} - \frac{n(\lambda_0)}{\lambda_0} \right) \cos(\theta) \quad (6.66)$$

Pour obtenir l'expression de l_λ , il suffit de conclure que l'Eq. 6.66 et l'Eq. 6.64 sont équivalentes en tous λ . Nous allons dans un premier temps supposer que l'indice n'est pas dispersif dans le *stop band*, c'est à dire que $n(\lambda) = n(\lambda_0) = n$ constant.

On obtient :

$$l_\lambda(\theta) = \frac{\lambda_0^2}{4\pi n \cos(\theta)} \frac{\partial \phi}{\partial \lambda} \Big|_{\theta} (\lambda_0) \quad (6.67)$$

La valeur $\frac{\partial \phi}{\partial \lambda} \Big|_{\theta} (\lambda_0)$ est obtenue à partir d'un calcul. De même, $l_\lambda(\theta)$ est ici une valeur dérivée d'un calcul car elle fait intervenir une grandeur non physiquement mesurable, la phase d'une onde.

De la même manière, on peut donner l'expression du l_λ obtenu faisant intervenir la pulsation :

$$l_\lambda(\theta) = -\frac{c}{2n \cos(\theta)} \frac{\partial \phi}{\partial \omega} \Big|_{\theta} (\omega_0) \quad (6.68)$$

Rôle de la dispersion

On vient de traiter le cas simple où l'indice n'a pas de dispersion. Nous allons montrer que si cette approximation est trop importante, il est toujours possible de minimiser l'erreur commise en considérant que l'évolution de l'indice est linéaire :

$$n(\lambda) = n_0 + (\lambda - \lambda_0)\alpha \quad (6.69)$$

n_0 est l'indice en λ_0 . α est constant. En injectant Eq. 6.69 dans Eq. 6.66, on obtient l'expression de la phase équivalente pour un système équivalent composé d'un matériau dispersif linéaire et d'un miroir à phase constante. L'équation Eq. 6.66 devient :

$$\phi_{eq}(\theta) = \phi_0(\theta, \lambda_0) - 4\pi l_\lambda(\theta)(n_0 - \lambda_0\alpha)\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right)\cos(\theta) \quad (6.70)$$

La dispersion de l'indice augmente la profondeur équivalente d'un facteur $\frac{n_0}{n_0 - \lambda_0\alpha}$.

$$l_\lambda(\theta) = \frac{\lambda_0^2}{4\pi(n_0 - \lambda_0\alpha)\cos(\theta)} \frac{\partial \phi}{\partial \lambda} \Big|_{\theta}(\lambda_0) \quad (6.71)$$

conclusion

Nous avons calculé les épaisseurs équivalentes pour des miroirs de Bragg composés de bi-couches $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

L'évolution de la phase dans le *stop band* en fonction du $\cos(\theta)$ n'est pas linéaire.

L'évolution de la phase dans le *stop band* en fonction du nombre d'onde est linéaire. $L_\lambda(\theta = 0)$ prend des valeurs entre $\lambda_0/2$ et $3\lambda_0/4$. λ_0 représente ici la longueur d'onde de résonance du miroir. Ces valeurs sont en accord avec l'étude théorique réalisée par D. I. Babic et al [110]. Nous avons montré l'évolution de L_λ avec la dispersion du matériau de coeur. Enfin, nous avons montré que les épaisseurs équivalentes L_λ permettaient d'estimer l'amélioration du facteur de qualité d'une cavité à miroirs de Bragg par rapport au cas de miroirs de phase constante.

6.3.5 Système mixte : miroir de Bragg sur miroir métallique

Pour renforcer le coefficient de réflexion d'un miroir de Bragg ayant un nombre de couches limité, on peut le déposer sur un miroir métallique. On a montré qu'un miroir d'argent était le plus intéressant pour la gamme de longueur d'onde que nous visons, autour de 700 nm. Nous avons acheté des miroirs d'argent à la société SAGEM, Evap Service. Ces miroirs sont recouvert d'une couche protectrice d'alumine (Al_2O_3). Nous en avons déterminé l'épaisseur et les indices par spectroscopie d'ellipsométrie :

- épaisseur=43 nm.
- indice : Mélange Bruggeman de Al_2O_3 [79] avec 7.7% d'air.

La figure Fig.6.17 montre le coefficient de réflexion mesuré du miroir de Bragg puis calculé à partir des paramètres obtenus par ellipsométrie. On en déduit la phase à la réflexion à incidence normale. Cette phase s'annule vers 500 nm.

Pour utiliser au mieux ce miroir comme substrat d'un miroir de Bragg, nous le recouvrons d'une couche de TiO_2 tel que la phase à la réflexion sur l'empilement $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ soit nul à la longueur d'onde de résonance du miroir de Bragg. La couche de TiO_2 est nommée couche d'adaptation.

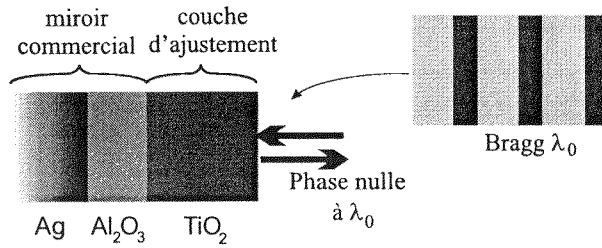


FIG. 6.16 – Couche d'adaptation pour miroir de Bragg sur miroir d'argent.

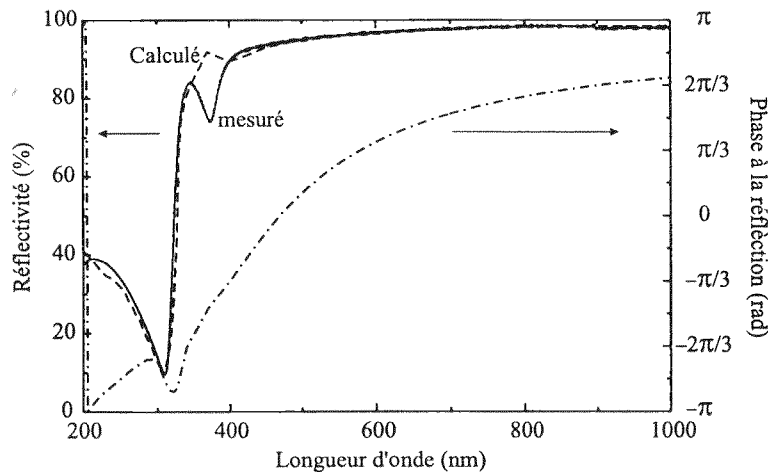


FIG. 6.17 – Réflectivité à incidence normale pour un miroir commercial d'argent recouvert d'une couche d' Al_2O_3 : mesurée en trait continu et calculée en trait discontinu. L'épaisseur de la couche d' Al_2O_3 est estimée à 43 nm par ellipsométrie. La courbe en trait mixte correspond à la phase à la réflexion (calculée).

6.4 conclusion

Nous avons présenté la physique des cavités et des miroirs de Bragg. Nous en tirons plusieurs conséquences pour la réalisation d'une cavité plane à émission verticale :

1. **Nous avons montré qu'il était possible d'utiliser les angles critiques de réfraction pour éliminer les angles de fuites.** Il suffit d'utiliser le miroir de Bragg à une longueur d'onde inférieure de sa longueur d'onde de résonance.
2. Une cavité est d'autant plus sélective que ses miroirs ont des coefficients de réflexion proches de 1 en norme.
3. Les cavités à miroir de Bragg mono-mode sont les cavités demi-onde. De plus, elles assurent la densité de mode la plus élevée que l'on puisse obtenir avec des miroirs de Bragg [104, 89]. Cette forte densité de mode augmente le taux d'émission spontané de l'émetteur.
4. Pour optimiser le taux d'émission spontané, il faut placer l'émetteur sur un ventre du champ, donc au centre de la couche de cavité (pour une cavité demi-onde).

Chapitre 7

Elaboration et caractérisation de structure 1D

L'élaboration de micro-sources à base de silicium est un enjeu important pour l'optoélectronique. Ces dernières années, plusieurs équipes ont publié des résultats sur des micro-cavités planes utilisant du silicium poreux ou des nc-Si comme matériaux émetteur, avec ou sans dopants/colorants. On peut citer dans l'ordre chronologique :

1. Entre 1995 et 1999, Pavesi *et al.* [111, 112, 113, 114] ont élaborés des cavités planes entièrement constituées de silicium poreux. Les miroirs de Bragg et la couche de cavité sont obtenus en modulant la porosité du silicium poreux. Les longueurs d'ondes de résonance des cavités se situent approximativement entre 700 nm et 750 nm.
2. En 1999, Setzu *et al.* [115] élaborent des cavités à base de silicium poreux sur le même principe. Les cavités sont dopées avec de la rhodamine, et émettent à environ 700 nm.
3. En 2001, Chan *et al.* [116] réalisent également des cavités à base de silicium poreux.
4. En 2001, Iacona *et al.* [9] et Franzò *et al.* [10] réalisent des cavités utilisant du silicium en phase cristalline de taille nanométrique, enfermé dans une matrice de silice. Ils élaborent deux types de cavités :
 - Des cavités émettant vers 800 nm, en utilisant la PL intrinsèque du silicium nano-cristallin.
 - Des cavités émettant vers 1530 nm, en ajoutant des ions Er^{3+} dans la matrice de silice contenant le silicium nano-cristallin. L'excitation de PL absorbée par le silicium est transmise aux ions Er^{3+} qui émettent dans l'infra rouge.

En 1999, lorsque que nous avons débuté ce travail, seul le silicium poreux avait été utilisé comme matériau émetteur dans des cavités planes. Nous étions donc motivé par la réalisation de micro-source utilisant des nanocristaux de silicium (sans dopants) qui ont de meilleurs rendements que le silicium poreux. Entre temps, Iacona *et al.* ont élaborés des cavités utilisant des nanocristaux de silicium dans une phase de silice. En ne considérant que le matériau émetteur, leurs travaux sont les plus proches des nôtres. Les nc-Si produits par pyrolyse laser ont toutefois plusieurs avantages : Nous avons une bonne connaissance de leur structure (taille de l'oxyde, géométrie...) et nous contrôlons précisément leur distribution de taille, donc le spectre d'émission.

Nous avons élaboré et caractérisé en photoluminescence et en spectroscopie de transmission et de réflexion :

1. Des demi-cavités.
2. Une cavité complète.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons principalement à **la comparaison entre les propriétés de photoluminescence d'une couche de nc-Si libre**(décrites dans § 5), **d'une demi-cavité et d'une cavité complète.**

7.1 Elaboration

Nous allons brièvement décrire l'empilement de couches composant les cavités complètes et les demi-cavités, en nous basant sur les résultats du chapitre précédent. La figure Fig. 7.1 montre les schémas de principe d'une demi-cavité, d'une cavité complète et d'un échantillon témoin correspondant au *miroir supérieur* d'une cavité complète. Les structures sont composées comme suit :

- Demi-cavité : Le substrat est un miroir commercial d'argent recouvert d'une couche de protection d' Al_2O_3 . Une couche de diélectrique (TiO_2) est déposée sur le miroir. Cette couche a pour fonction d'optimiser le couple miroir métallique/miroir de Bragg (voir § 6.3.5). Elle est nommée couche d'ajustement. On dépose ensuite 4 bi-couches $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ qui forment un miroir de Bragg de longueur d'onde de résonance ~ 700 nm (λ_0). Enfin, une couche de SiO_2 d'épaisseur inférieure à $\frac{\lambda_0}{4}$ est déposée. Cette couche permet de placer l'émetteur à une distance optimale du miroir pour renforcer l'émission selon la normale.
- Cavité complète. Le miroir inférieur correspond à la demi-cavité décrite ci-dessus. La couche de nanocristaux de silicium a une épaisseur comprise entre 10 et 15 nanomètres. Une couche de SiO_2 , nommée couche d'enrobage, est déposée. Puis 5 bi-couches $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ forment un miroir de Bragg de longueur d'onde de résonance à 740 nm pour un objectif de ~ 725 nm.
- Témoin : l'échantillon témoin est déposé sur un substrat de silice fondue, simultanément au *miroir supérieur* de la cavité complète Ech. #9b.

Le nombre de couches déposées pour chacune des structures *miroir supérieur* et *miroir inférieur* ne dépassent pas 11 couches. Cette limite est imposée par le risque de dégradation des structures provoqué par la concentration de contraintes mécaniques dans nos empilements (voir § 2.2.4).

La partie nommée *empilement de cavité* est composée d'une couche de nc-Si enrobée dans deux couches de SiO_2 . Son épaisseur optique est inférieure à $\frac{\lambda_0}{2}$. C'est l'épaisseur optique de cet empilement qui définit la longueur d'onde de résonance λ_r de la cavité. **On souhaitait une longueur d'onde de résonance comprise entre 650 nm et 700 nm. On a mesuré $\lambda_r=674$ nm.**

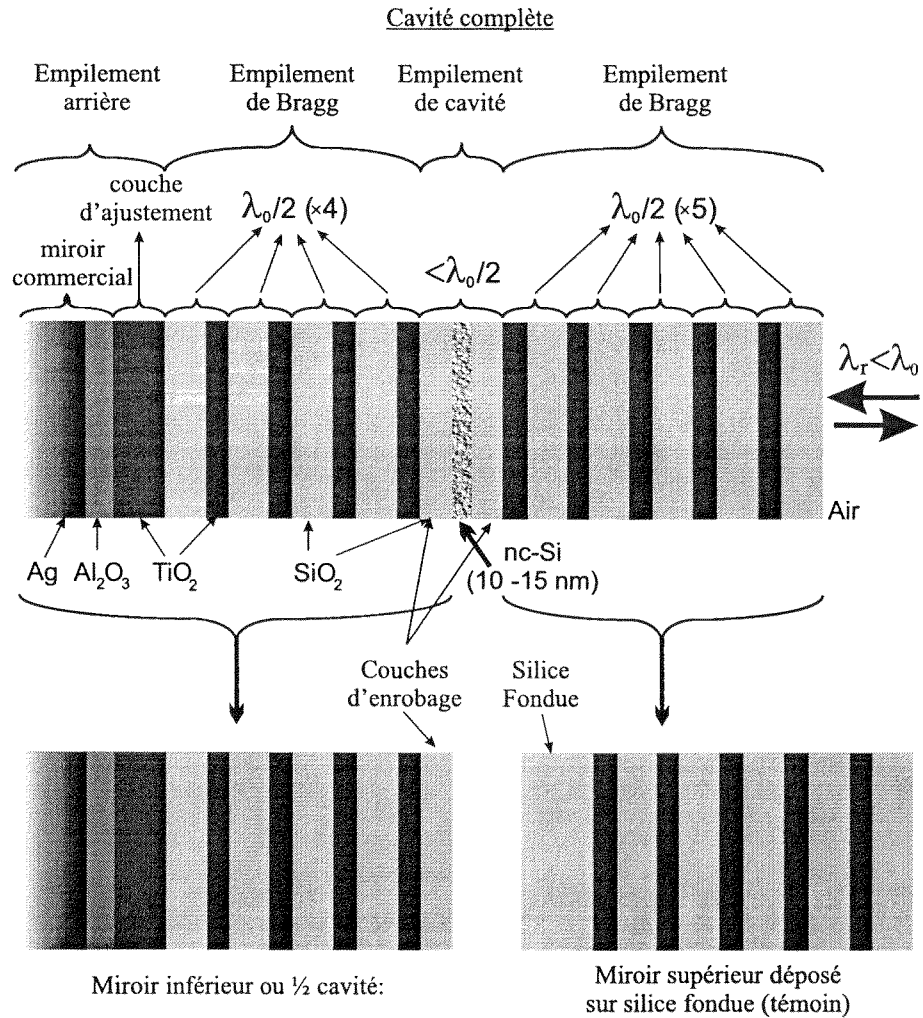


FIG. 7.1 – Schéma de la cavité (Ech. #9b). En bas à gauche, on montre le schéma d'une demi-cavité (Ech. #9a, Ech. #10, Ech. #11 et Ech. #12). En bas à droite, on montre le schéma d'un échantillon témoin correspondant au miroir supérieur d'une cavité.

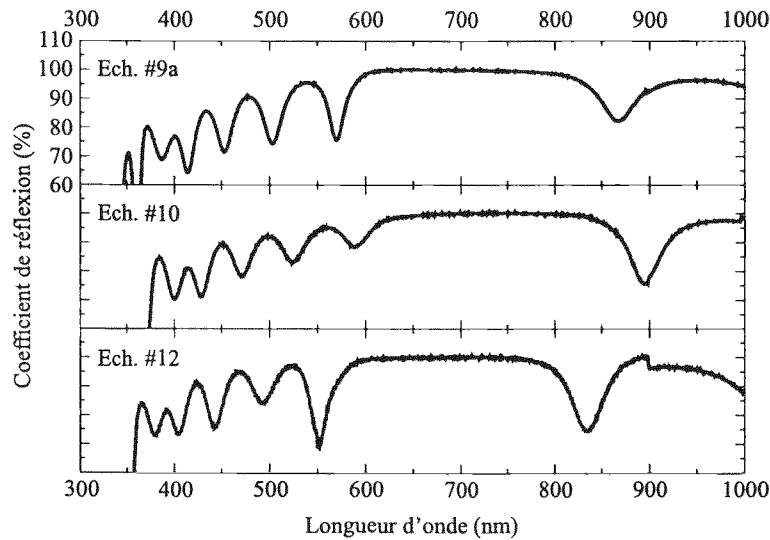


FIG. 7.2 – Coefficient de réflexion des demi-cavités Ech. #9a, Ech. #10 et Ech. #12. Les échelles sont identiques pour les trois graphiques.

7.1.1 Caractérisation des demi-cavités

La figure Fig 7.2 montre la réflectivité des demi-cavités Ech. #9a, Ech. #10 et Ech. #12. Pour les quatre échantillons, les couches de diélectriques ont été déposées en suivant la même procédure. Leur comparaison permet de juger de la reproductibilité de nos dépôts d'empilement de Bragg. Les *stop bands* sont centrées à $700 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$. Un décalage de $\pm 25 \text{ nm}$ correspond à une erreur systématique de $\pm 3\text{-}4 \text{ nm}$ sur l'épaisseur des couches déposées par PECVD. Cette erreur systématique provient en grande partie du positionnement de l'échantillon dans le bâti de PECVD. En effet, le suivi *in-situ* du dépôt ne se fait pas sur le miroir mais sur un substrat témoin. Un léger désaccord entre les épaisseurs sur les deux échantillons (témoin et miroir) est induit par l'hétérogénéité du flux de précurseur dans le réacteur de PECVD. La largeur des *stop bands* est comprise entre 200 nm et 250 nm . La réflectivité autour de 700 nm est supérieure à $99\% \pm 1$. Les demi-cavités sont donc de très bonne qualité.

7.1.2 Caractérisation du *miroir supérieur*

L'échantillon étudié correspond au miroir supérieur de la cavité complète (Ech. #9b). On a mesuré l'évolution du coefficient de transmission en fonction de l'angle d'incidence. Cette étude présente deux buts :

1. Montrer le décalage du *stop band* dans le bleu avec l'angle d'incidence,

et valider la modélisation numérique.

2. Valider les deux critères propres aux *miroir supérieur* :
 - Confiner l'émission des nc-Si sur une large gamme autour de 700 nm.
 - Transmettre l'excitation de PL, entre 330 nm et 380 nm. On veut évaluer le rapport entre le flux de photons parvenant à la couche de nc-Si en cavité (à travers le *miroir supérieur*) et le flux de photons parvenant à une couche de nc-Si déposée sur une demi-cavité. Ainsi, on peut comparer l'intensité de l'émission de PL mesurée sur une cavité complète et une demi-cavité.

Transmission en fonction de l'angle

La figure Fig. 7.3 montre l'évolution du spectre de transmission en fonction de l'angle d'incidence. Les mesures sont réalisées avec le spectromètre (CARY). Le minimum du spectre de transmission augmente en fonction de l'angle et se décale dans le bleu. Le minimum passe de 9% à 19% et se décale de 80 nm entre 0° et 50°. Dans la Fig. 7.4, on compare les spectres de transmission mesurés pour trois angles à leurs valeurs calculées. Pour calculer un spectre de transmission :

1. On tient compte de la distribution de polarisation des sources du spectromètre Cary (voir Annexe § A).
2. Les épaisseurs et les indices des couches sont déduits du suivi *in-situ* du dépôt des couches diélectriques.

Pour les grands angles, le coefficient de transmission diffère selon la polarisation. On note T_p et T_s les coefficients de transmission pour une onde polarisée p et une onde polarisée s . La distribution de polarisation des sources a deux conséquences sur la mesure :

1. Entre 600 nm et 900 nm, la source du spectromètre est polarisée p à plus de 75%. On mesure donc $T = 0.75T_p + 0.25T_s$. Le minimum théorique de T_p augmente en fonction de l'angle tandis que le minimum théorique de T_s est approximativement constant. T suivant principalement T_p , on comprend l'augmentation du minimum du coefficient de transmission mesuré.
2. Pour les grands angles, T_p et T_s diffèrent notablement. Les deux lampes du spectromètre ont des distributions de polarisation très différentes. Pour un angle d'incidence de 50°, le changement de lampe à 900 nm entraîne une rupture de la continuité de T .

Les résultats de simulation des milieux stratifiés sont en bon accord avec la mesure (l'enveloppe spectrale). La transmission mesurée est plus faible que la transmission théorique.

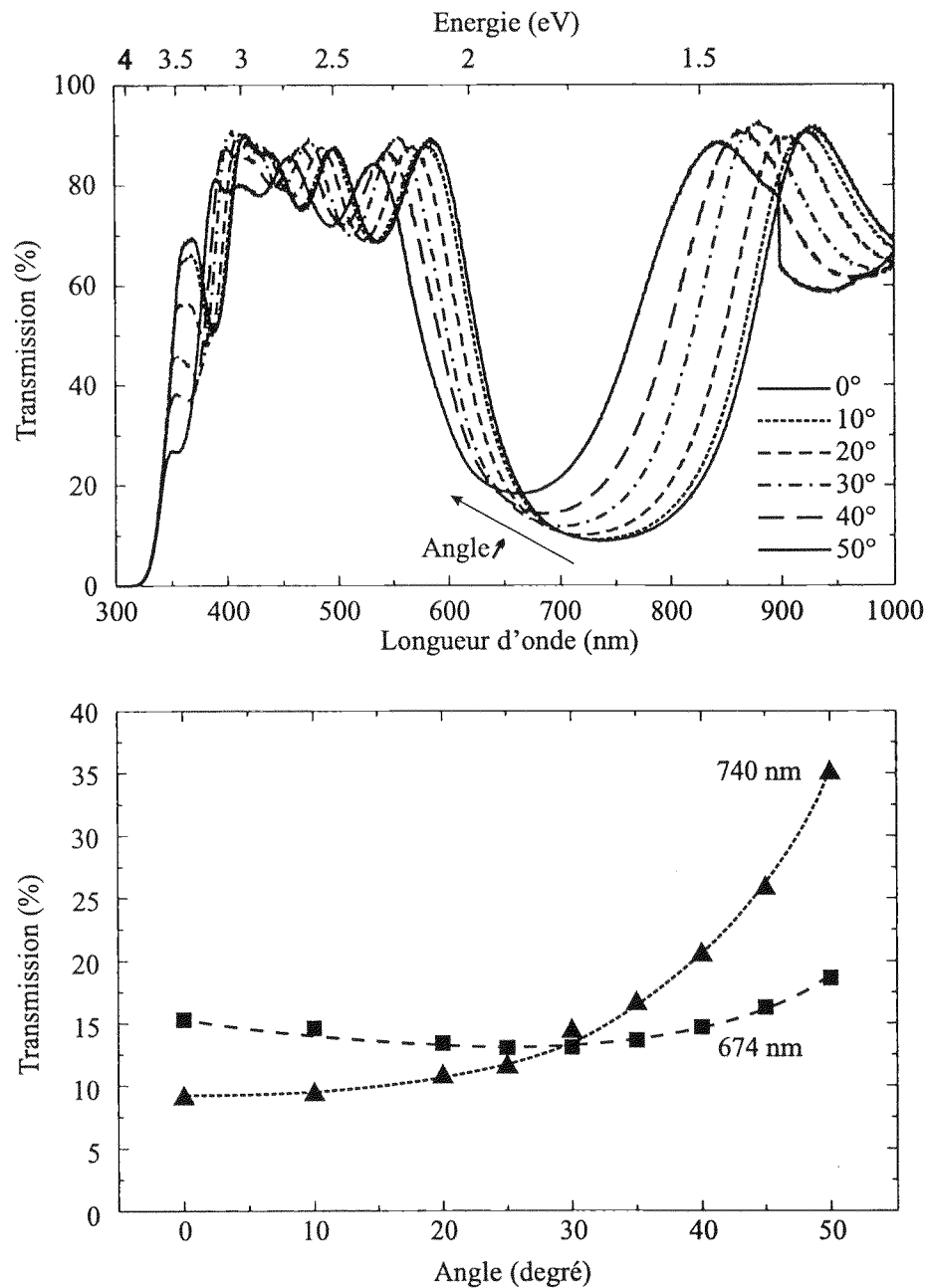


FIG. 7.3 – La figure du haut montre l'évolution du spectre de transmission de l'échantillon témoin en fonction de l'angle d'incidence. La figure du bas montre l'évolution de la transmission en fonction de l'angle pour deux longueurs d'ondes, 740 nm et 674 nm. Les deux lignes sont justes des guides pour les yeux.

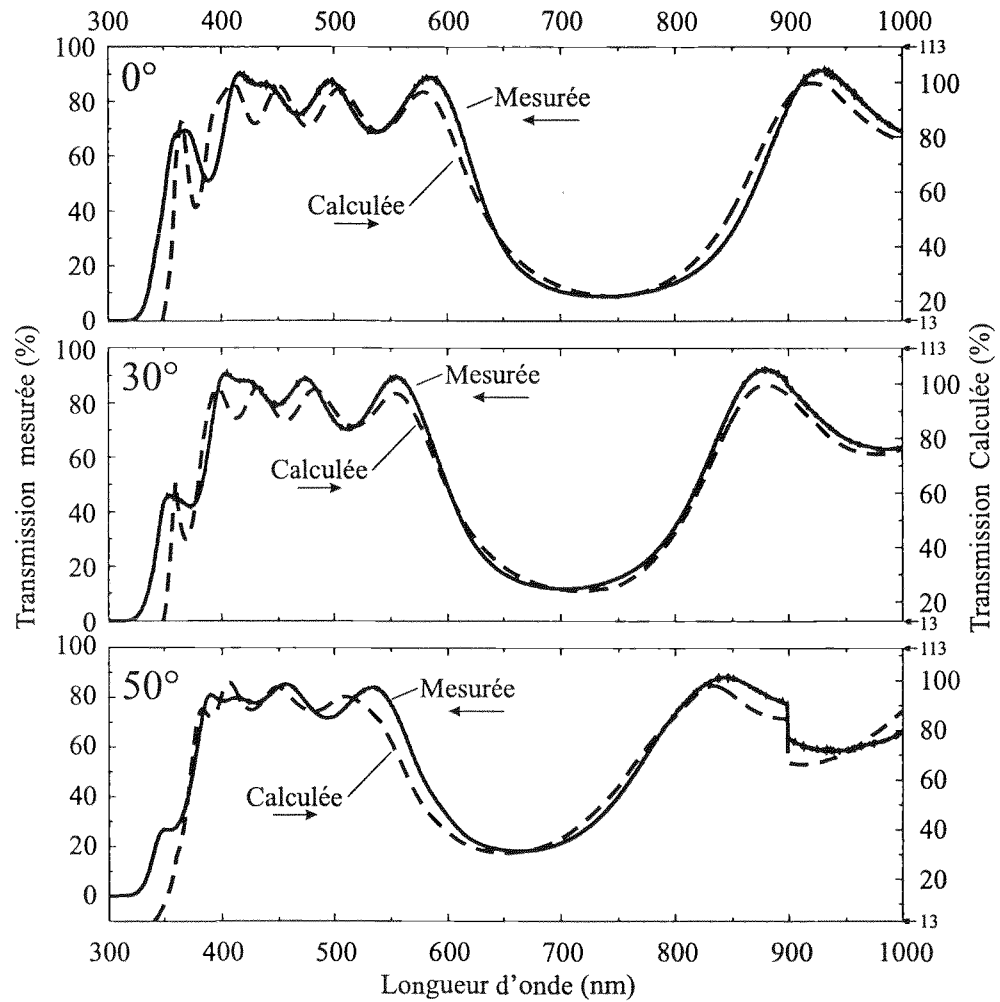


FIG. 7.4 – Comparaison entre la transmission mesurée et calculée à 0 degré, 30 degrés et 50 degrés pour l'échantillon témoin. Afin de comparer les spectres mesurés et calculés, leurs ordonnées respectives sont décalées d'une valeur 13%.

La figure Fig. 7.3 montre également l'évolution du coefficient de transmission en fonction de l'angle pour deux longueurs d'onde :

1. 674 nm : Longueur d'onde de résonance de la cavité
2. 740 nm : Longueur d'onde du maximum de réflectivité du témoin à un angle d'incidence de 0° (*c.a.d.* minimum du spectre de transmission).

Pour les angles faibles, la transmission du miroir à 740 nm est plus faible qu'à 674 nm. Au delà de 30° , le coefficient de transmission augmente fortement tandis que le coefficient de transmission à 674 nm reste approximativement constant. A 740 nm, le miroir finit par avoir un coefficient de transmission élevé, ce qui n'est pas le cas à 674 nm. Cette mesure nous conforte dans l'utilité d'utiliser les miroirs de Bragg à une longueur d'onde inférieure à leur longueur d'onde de résonance.

Réduction de l'intensité d'excitation de PL par le *miroir supérieur*

Pour mesurer la PL de couche en cavité, il faut s'assurer que le *miroir supérieur* présente une bonne transmission pour les longueurs d'onde d'excitation de PL, entre 330 nm et 380 nm. De plus, on souhaite estimer la fraction η_{inj} de l'excitation de PL absorbée par une couche en cavité ABS_{cav} par rapport à l'excitation de PL absorbée par une couche déposée sur une demi-cavité $ABS_{1/2 cav}$. Ce rapport varie en fonction de l'angle d'excitation de PL. Les angles utilisés sont compris entre 30° et 40° afin de répondre à deux critères :

- La transmission du miroir se dégrade, dans la gamme 330-380 nm, avec l'augmentation de l'angle d'incidence.
- En dessous de 30° , on risque de détecter une partie de la réflexion spéculaire de l'excitation (voir § 4.1).

η_{inj} s'écrit :

$$\eta_{inj}(\theta, d) = \frac{ABS_{cav}(\theta, d)}{ABS_{1/2 cav}(\theta, d)} = \frac{\int_{\text{spectre}} I(\theta, E) \cdot \alpha(E, \theta^*, d) dE}{\int_{\text{spectre}} I_0(E) \cdot \alpha(E, \theta^*, d) dE} \quad (7.1)$$

avec

$$\alpha(E, \theta^*, d) = \left(1 - \exp \left(-\frac{4\pi E}{hc} k_{couche}(E) \frac{d}{\cos(\theta^*)} \right) \right) \quad (7.2)$$

On utilise les notations :

1. E est l'énergie du photon.

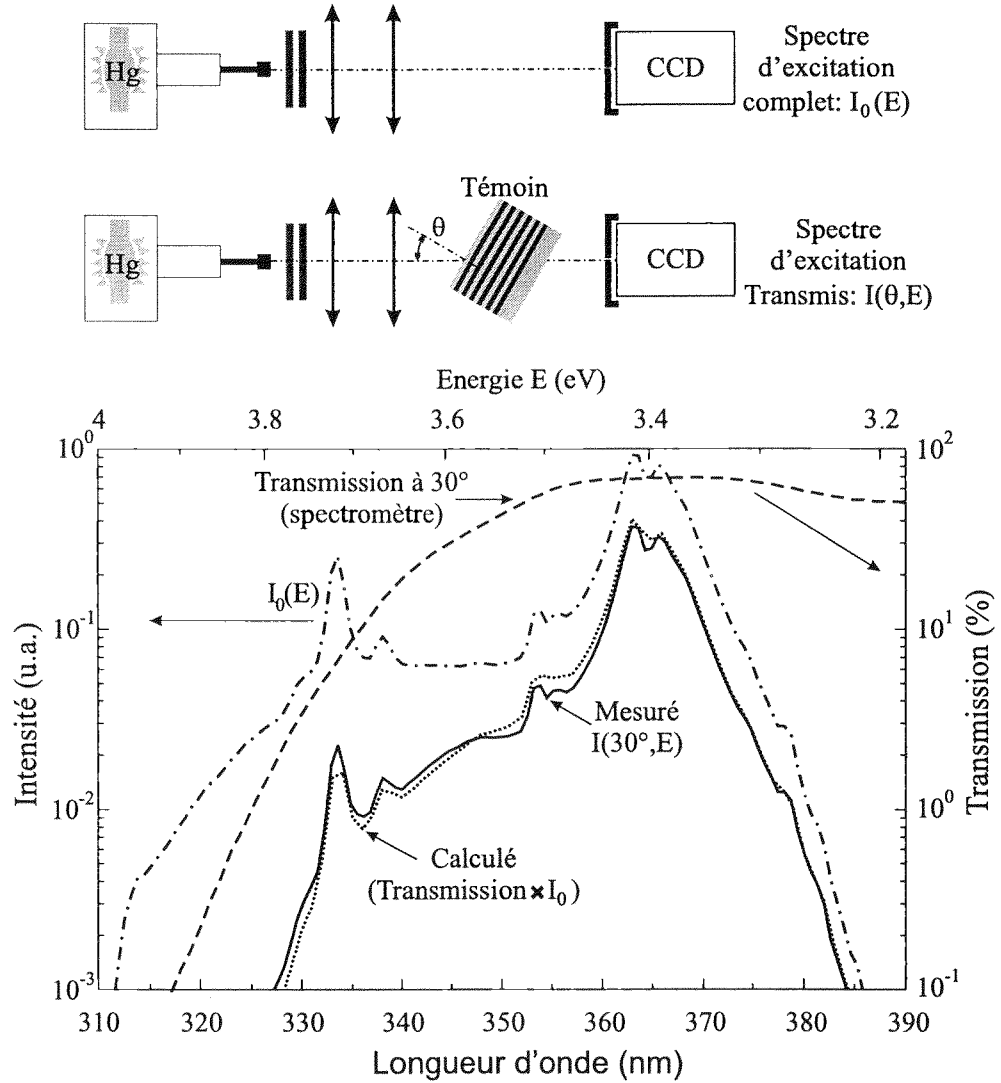


FIG. 7.5 – Transmission de l'échantillon témoin pour un angle d'incidence de 30 degrés. La transmission mesurée sur le spectromètre est en trait discontinu (voir Fig. 7.4). Le spectre de l'excitation complet est en trait mixte (voir Fig 4.3). Le spectre de l'excitation transmise par le témoin est en trait continu. Ces deux spectres sont mesurés directement sur le banc de PL comme indiqué dans le schéma. Le spectre en pointillé est le produit du spectre d'excitation complet et du spectre de transmission.

2. θ l'angle d'incidence.
3. θ^* est l'angle de propagation dans la couche associé à θ . Il est donné par la loi de Snell-Descartes.
4. $k_{\text{couche}}(E)$ est la partie imaginaire de l'indice moyen d'une couche de nc-si (voir § 5.2).
5. d correspond à l'épaisseur de la couche absorbante multipliée par le nombre de passages du faisceau d'excitation dans la couche.
6. $I(\theta, E)$ correspond au spectre d'excitation transmis par le *miroir supérieur*. Un spectre est reporté dans la figure Fig. 7.5 pour un angle d'incidence de 30 degrés. $I_0(E)$ correspond au spectre de l'excitation complet. Ces deux spectres sont mesurés sur le banc de PL, *c.a.d.* en utilisant la source d'excitation de PL et la CCD comme spectromètre de transmission (voir Fig. 7.5).

On trouve $\eta_{inj}=0.32\pm0.03$ pour :

- Un angle d'incidence θ compris entre 30 degrés et 40 degrés.
- Une épaisseur d comprise entre 10 nm et une épaisseur arbitraire tel que tout le faisceau d'excitation soit absorbé.
- On suppose d constant pour les deux configurations puisque les gammes de longueurs d'onde et d'angles d'excitation ne correspondent pas à un mode de la cavité.

L'intensité d'excitation de PL absorbée dans la couche en cavité est réduite d'un facteur 3.1 par rapport à l'intensité absorbée par une couche déposée sur une demi-cavité.

7.2 Modification de l'émission spontanée

Nous voulons comparer les comportement de la PL pour les trois systèmes : couche libre, demi-cavité et cavité complète. Nous présentons d'abord la spectroscopie de PL, puis les temps de vie de PL.

7.2.1 Spectroscopie de photoluminescence

Dans cette partie, nous présentons puis comparons la photoluminescence observée sur une couche de nc-Si déposée sur une demi-cavité et déposée en cavité. On s'intéresse :

1. A la distribution angulaire de PL.
2. A la réduction de la largeur spectrale du spectre de PL.

Demi-cavité

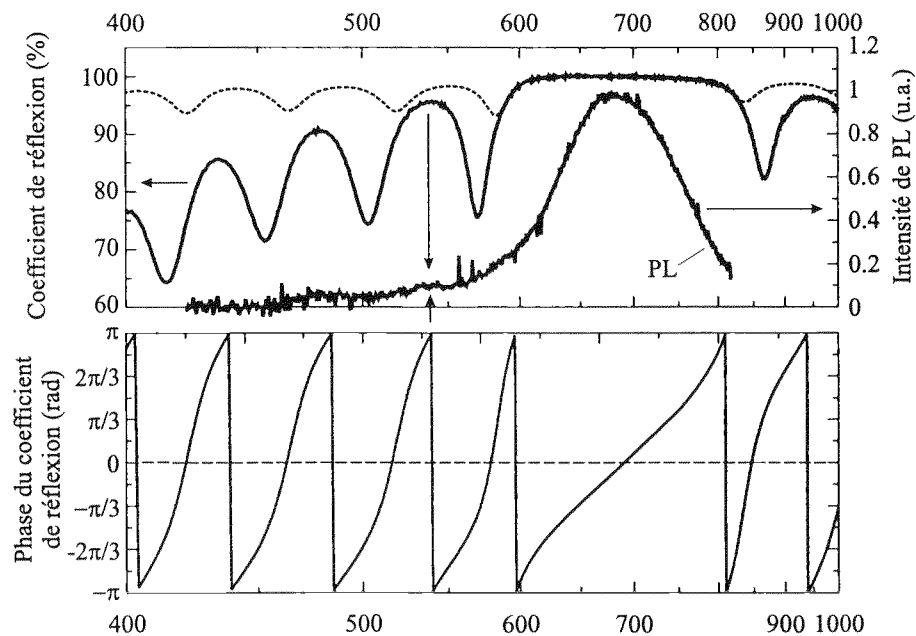


FIG. 7.6 – Demi-cavité Ech. #9a : La figure du haut montre la photoluminescence ainsi que la réflectivité mesurée (trait continu) et calculée (pointillé). La figure du bas montre le déphasage de l'onde réfléchiée par le miroir sur le site des émetteurs. Pour les quatre courbes, l'incidence est normale.

La figure Fig. 7.6 permet de comparer le spectre de photoluminescence au spectre de réflexion du miroir de Bragg. Le spectre de photoluminescence

a une largeur à mi-hauteur de 150 nm et est centré à 680 nm. Dans le bas de la figure Fig. 7.6, on montre la valeur du déphasage sur le site de l'émetteur pour une onde réfléchie par le miroir. L'abscisse correspond à l'inverse de la longueur d'onde. La phase varie donc linéairement de $-\pi$ à π dans le *stop band*. Dans le *stop band* et pour une direction d'émission donnée, l'effet du miroir sur le spectre de photoluminescence des nc-Si évolue entre deux cas limites :

1. Renforcement de l'émission : Au milieu du *stop band*, le coefficient de réflexion est proche de 1 et le déphasage est **nul**. Il y a interférence **constructive** entre l'onde réfléchie par le miroir et l'onde directement émise dans l'espace libre. L'émetteur est sur un **ventre** du champ.
2. Inhibition de l'émission : Au bord du *stop band*, le coefficient de réflexion est proche de 1 et le déphasage vaut $\pm\pi$. Il y a interférence **destructives** entre l'onde réfléchie par le miroir et l'onde directement émise dans l'espace libre. L'émetteur est sur un **noeud** du champ.

De manière simpliste, l'enveloppe spectrale d'émission I_e pour un émetteur placé à proximité d'un miroir est égale au produit du spectre brut I_b de l'émetteur par un terme d'interférence :

$$I_e(\theta, \lambda) = I_b(\lambda) \|1 + \sqrt{R(\theta, \lambda)} e^{i\phi(\theta, \lambda)}\|^2 \quad (7.3)$$

R correspond à la réflectivité du miroir en intensité et ϕ correspond au déphasage entre l'onde réfléchie par le miroir et l'onde directement émise dans l'espace libre. Les effets d'interférences sont amoindris quand R diminue et sont maximisés quand R vaut 1. Le *stop band* d'un miroir de Bragg se décale dans le bleu quand l'angle augmente. L'Equ. 7.3 montre que le spectre de PL doit aussi se décaler dans le bleu. Cet effet apparaît clairement sur les figures Fig. 7.7 et Fig. 7.8 correspondant à l'évolution angulaire du spectre de PL pour les échantillons Ech. #9a et Ech. #12. Pour les grands angles, le spectre de PL à deux maxima locaux. Du côté bleu, le maximum local correspond au maximum dans le *stop band*. Du côté rouge, le maximum local correspond au premier maximum local de R à côté du *stop band*. La figure Fig. 7.9 montre l'évolution du maximum local de PL correspondant au *stop band*.

On montre dans la figure Fig. 7.10 la distribution angulaire de PL de l'échantillon Ech. #9a pour trois longueurs d'onde. Cette courbe est déduite de la figure Fig. 7.7. Les distributions angulaires ont une forme de lobe. **Pour une demi-cavité, le décalage du spectre de PL en fonction de l'angle se traduisent par une distribution angulaire de PL en forme de lobe.**

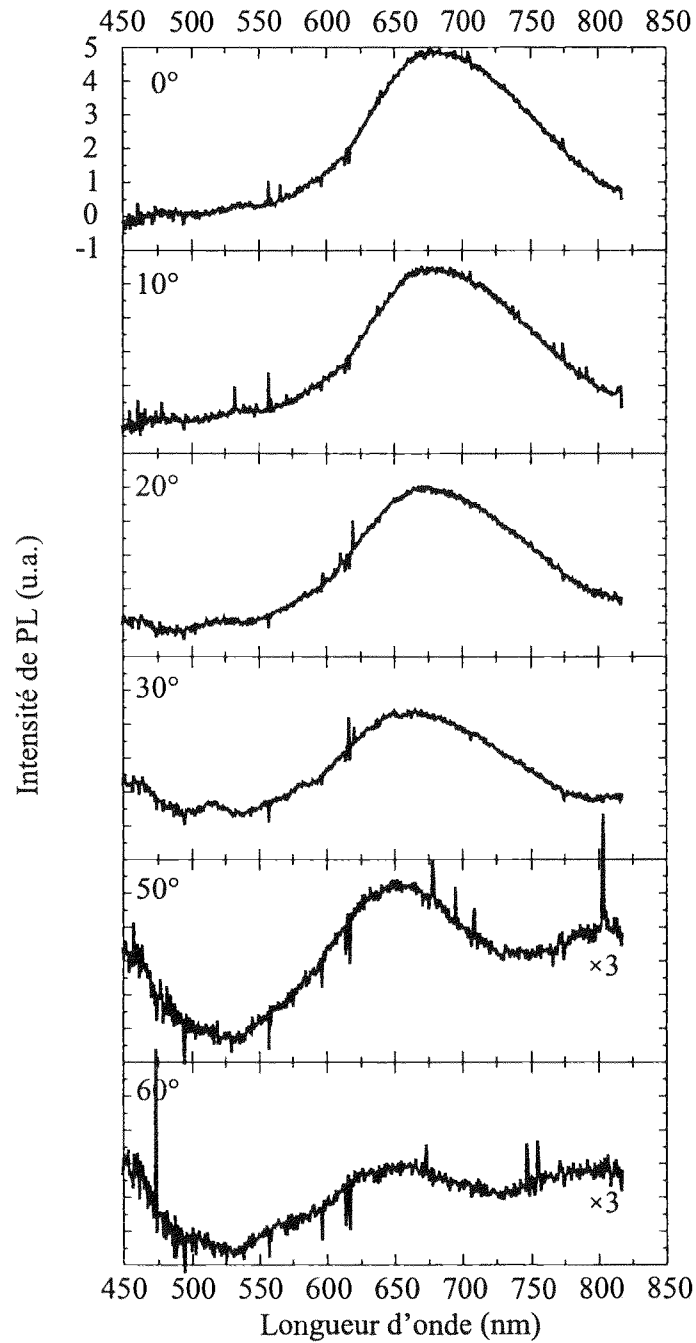


FIG. 7.7 – Demi-cavité Ech. #9a : Spectre de PL en fonction de l'angle. Les deux dernières figures ont leur ordonnée multipliée par 3.

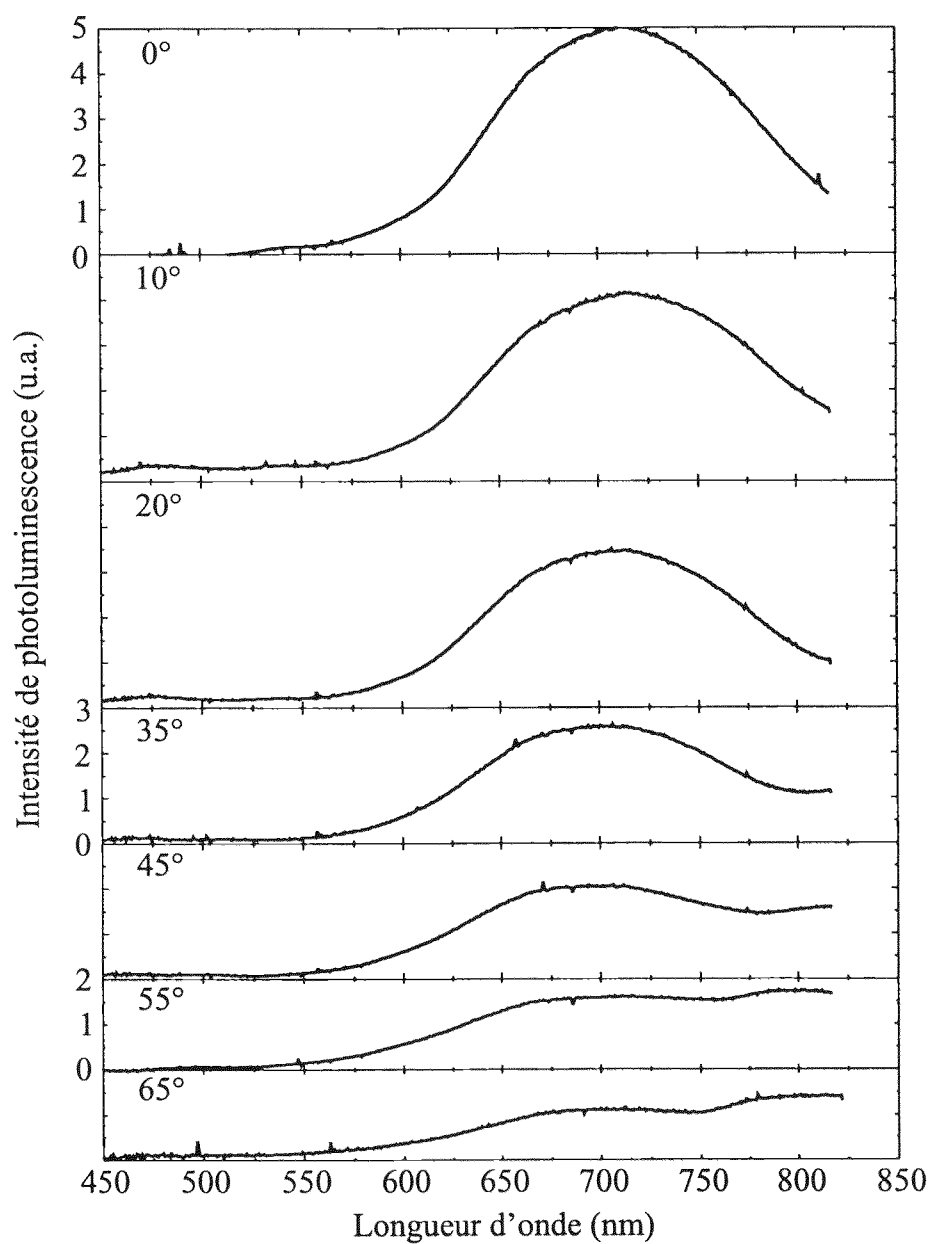


FIG. 7.8 – Demi-cavité Ech. #12 : Spectre de PL en fonction de l'angle. Les échelles des ordonnées sont équivalentes dans tous les spectres.

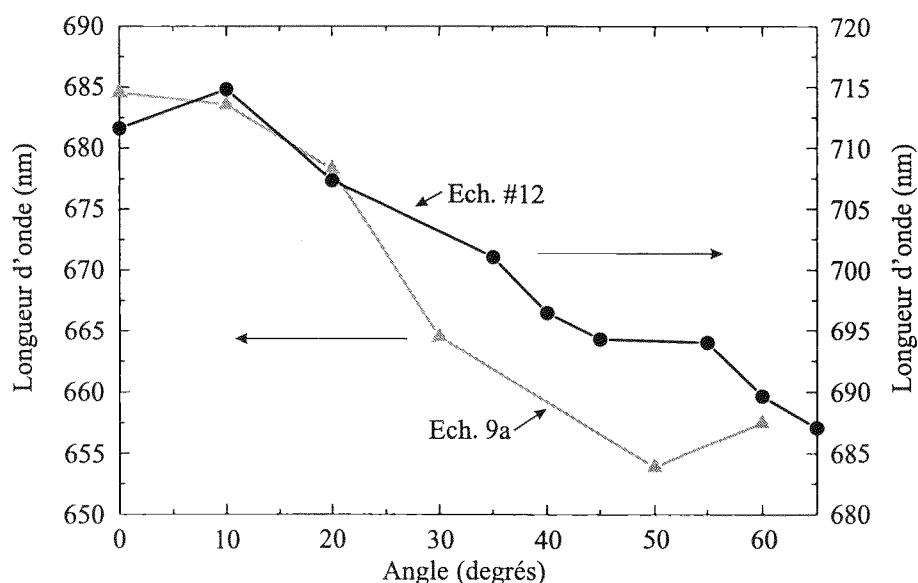


FIG. 7.9 – Demi-cavités. Évolution du maximum de photoluminescence en fonction de l'angle de détection pour les échantillon Ech. #9a (triangles gris) et Ech. #12 (ronds noir). Les traits entre les points ne sont que des guides pour les yeux. Les deux échelles sont décalées de 40 nm afin de pouvoir comparer les pentes des deux courbes.

Cavité complète

La figure Fig. 7.11 montre le spectre de réflexion de la cavité Ech. #9b aussi que son spectre de PL selon la normale. La cavité est résonnante à 674 nm selon la normale. La position du pic de PL correspond bien au minimum du coefficient de réflexion dans le *stop band* du miroir. La largeur à mi-hauteur du pic de PL vaut $13.6 \text{ nm} \pm 7\%$ tandis que la largeur à mi-hauteur du pic de transmission vaut 10.8 nm. Le facteur de qualité Q est donc de 60 (il correspond au pic de transmission). En considérant les profondeurs équivalente dans les miroirs de Bragg (Equ. 6.62), on s'attendait à un facteur qualité de l'ordre de 100 pour un coefficient de réflexion du *miroir inférieur* de 0.99 et un coefficient de réflexion du *miroir supérieur* de 0.84.

La figure Fig. 7.12 montre l'évolution du spectre de PL en fonction de l'angle de détection. On présente les spectres entre 0° et 30° . Au delà, le signal de PL disparaît. On ne voit pas d'émission de fuite. Le miroir supérieur confine donc parfaitement l'émission. A partir de la Fig. 7.12, on trace deux figure :

- Dans la figure Fig. 7.13 est reportée l'évolution de la position du pic de

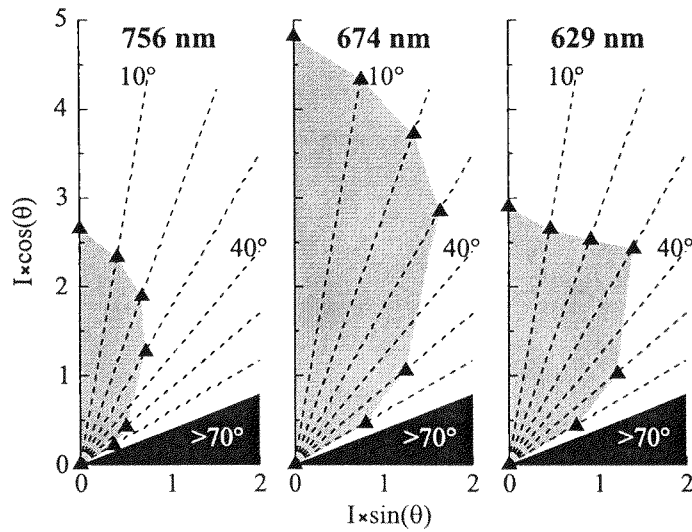


FIG. 7.10 – Demi-cavité Ech. #9a : Distribution angulaire de PL pour trois longueurs d'onde. Les points représentent les mesures. Les zones en gris clair représentent les lobes d'émission. Les parties en gris foncé représentent les angles ($>70^\circ$) pour lesquels les mesures sont impossibles avec notre dispositif expérimental.

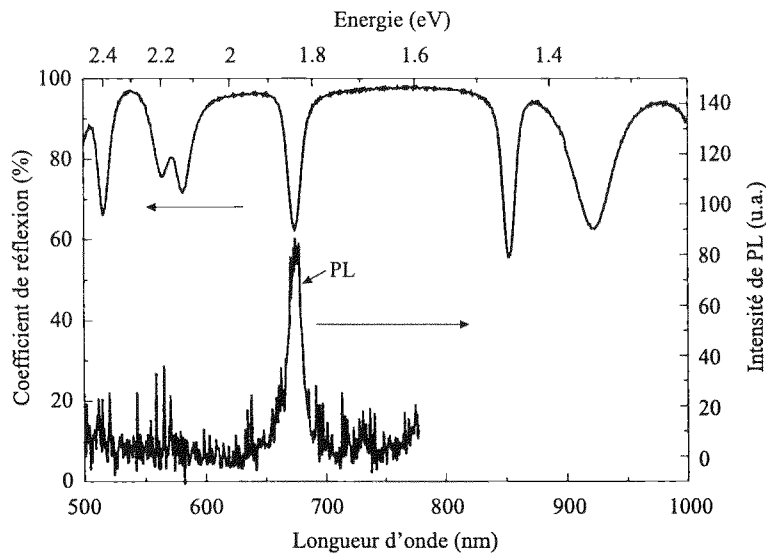


FIG. 7.11 – Cavité complète Ech. #9b : La courbe du haut représente la réflectivité. En bas, on montre la PL de la cavité selon la normale.

PL en fonction de l'angle. On la compare aux valeurs calculées pour une onde polarisée s ou p . Pour la gamme d'angle présenté, il n'y a qu'une faible différence entre l'onde polarisé s ou p . La distinction entre les deux polarisation est imposé par le calcul. L'accord entre la mesure et la valeur moyenne pour les deux polarisations est bon.

- Dans la figure Fig. 7.14 est reportée la distribution angulaire de PL. Les lobes sont très directifs. La direction des lobes évolue en fonction de la longueur d'onde.

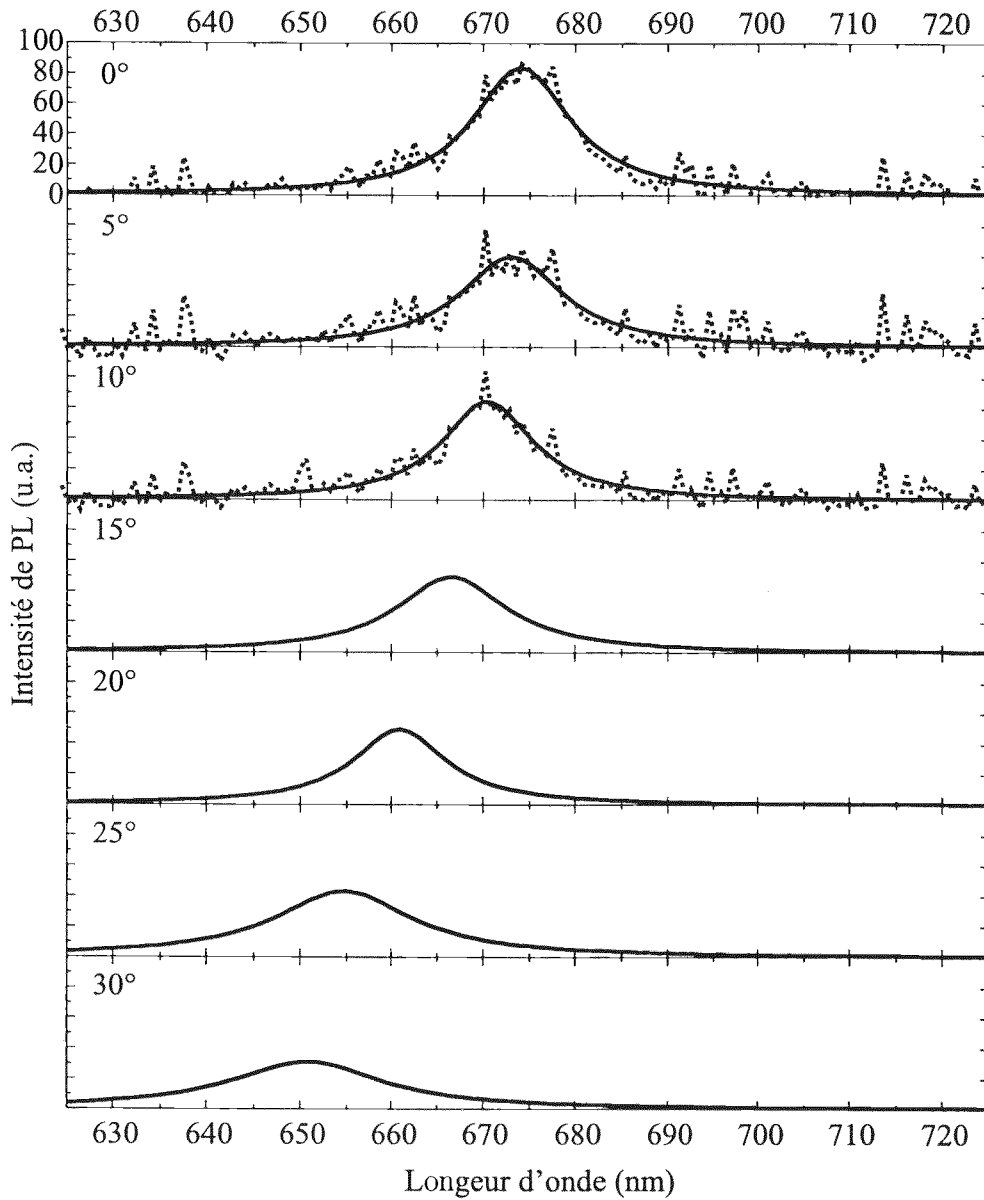


FIG. 7.12 – Cavité complète Ech. #9b : Évolution du spectre de photoluminescence en fonction de l'angle de détection. Tous les panneaux sont à la même échelle. Les trois panneaux du haut montrent les spectres mesurés en pointillé. Les courbes continues représentent les fonctions de Lorentz correspondant aux spectres de PL mesurés.

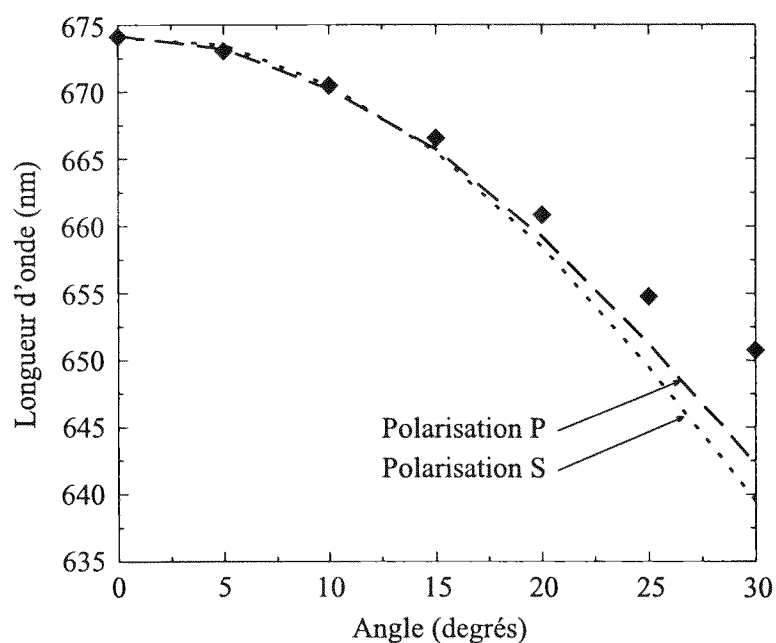


FIG. 7.13 – Cavité complete Ech. #9b :  volution du maximum de photoluminescence en fonction de l'angle. Les points représentent les valeurs déduites de la Fig. 7.12. Les pointillés et les traits discontinus représentent respectivement les évolutions théoriques pour des ondes polarisées *s* et *p*.

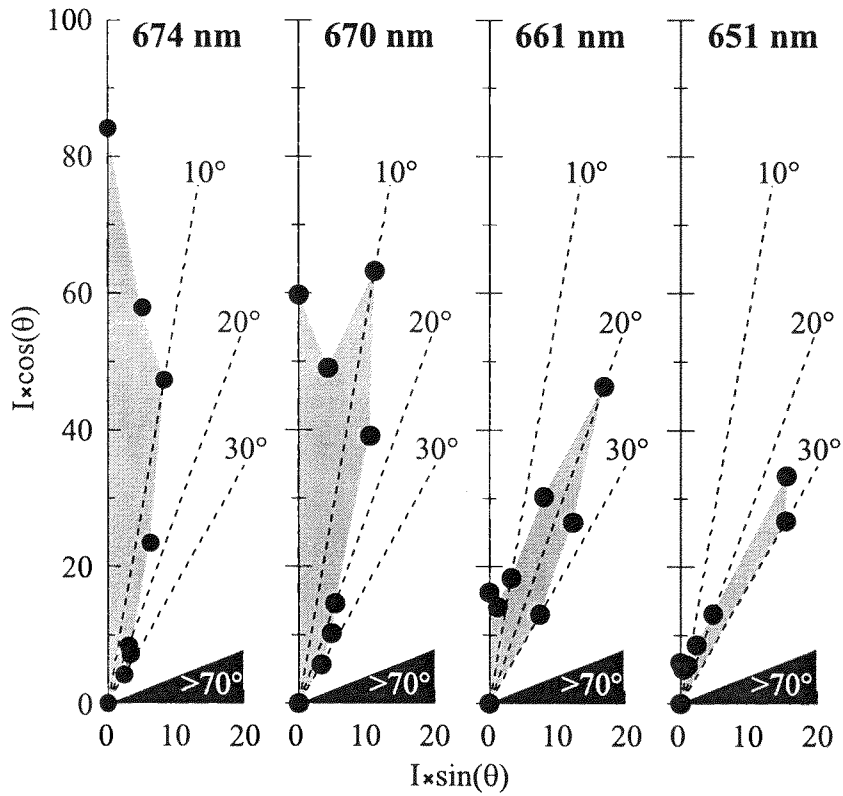


FIG. 7.14 – Cavité complete Ech. #9b : Distribution angulaire de PL en représentation polaire. Les longueurs d'ondes sont 674 nm, 670 nm, 661 nm et 651 nm. Ces longueurs d'ondes correspondent aux maxima respectifs des spectres de PL mesurés à 0 , 10 , 20  et 30 . Les points représentent les mesures. Les zones en gris clair représentent les lobes d'émission. Les parties en gris foncé représentent la gamme d'angles (>70 ) pour laquelle les mesures sont impossibles avec notre dispositif expérimental.

Comparaison de la spectroscopie de PL pour un émetteur libre, une demi-cavité et une cavité complète

La figure Fig. 7.15 compare les spectres de PL pour la demi-cavité (Ech. #9a) et la cavité complète (Ech. #9b). Pour une même intensité de la source d'excitation, l'émission à 674 nm selon la normale est multipliée par un facteur 3.3 entre la demi-cavité et la cavité. Or il n'y a qu'une fraction $\eta_{inj}=0.32\pm0.03$ de l'excitation de PL qui traverse le miroir supérieur de la cavité. A 674 nm, pour une même énergie absorbée par la couche de nc-Si, **l'intensité émise par la cavité vaut 10.3 ± 1 fois l'intensité émise par la demi-cavité.**

On peut également estimer l'amplification par rapport à une couche de nc-Si seule. Pour la longueur d'onde de résonance du miroir de Bragg, l'équation Equ. 7.3 montre que l'intensité peut être multipliée jusqu'à un facteur 4 ($R=1$, $\phi=0$). Or la longueur d'onde de résonance de la cavité (674 nm) est proche de celle de la demi-cavité (690 nm). **La cavité amplifie donc d'un facteur 40 l'émission à 674 nm selon la normale par rapport à une couche seule** (pour une même énergie absorbée).

On s'intéresse maintenant aux lobes d'émission selon la normale. La figure Fig. 7.16 montre la distribution angulaire de PL entre une couche de nc-Si :

1. Sur silice fondue : Intensité intégrée sur le spectre de PL.
2. une demi-cavité : intensité à 674 nm.
3. une cavité : intensité à 674 nm.

Les intensités pour la demi-cavité et la cavité sont dans une échelle arbitraire permettant de les comparer. L'émission isotrope d'une couche de nc-Si prend la forme d'un lobe évasé sous l'effet du miroir de Bragg, puis d'un lobe fin avec la cavité. Les lobes sont à symétrie de révolution autour de la normale à la surface des échantillons. L'intensité intégrée contenue dans un lobe est l'intégrale selon l'angle de détection θ de l'intensité $I(\theta)$ multipliée par la couronne $2\pi \sin(\theta)d\theta$:

$$I_{lobe} = 2\pi \int_{\theta} I(\theta) \sin(\theta) d\theta \quad (7.4)$$

La couronne correspond à l'angle solide d'émission associé à une direction. Plus on s'éloigne de la normale, plus cet angle solide augmente. La figure Fig. 7.17 montre le produit de l'intensité par $\sin(\theta)$. L'intensité émise selon la normale à la surface est quasi-négligeable dans l'intensité intégrée puisqu'elle correspond à un angle solide nul. Dans le cas où il y a plusieurs lobes, il est nécessaire de restreindre les bornes de l'intégrale à une plage d'angle encadrant la direction du mode. On a calculé que l'intensité intégrée

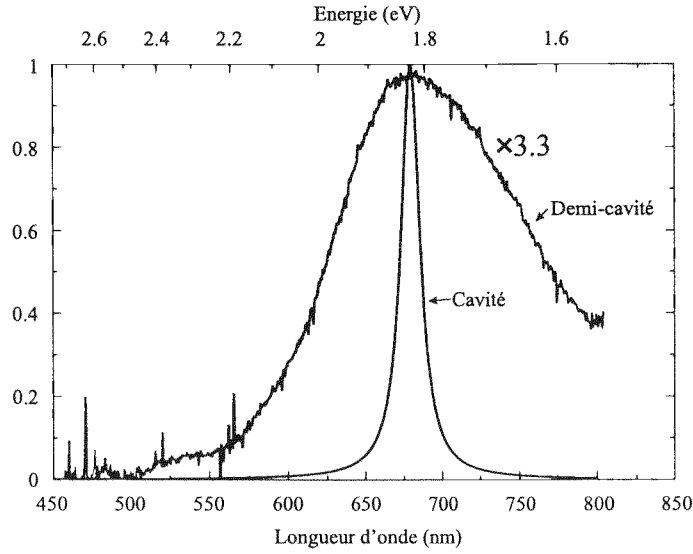


FIG. 7.15 – Photoluminescence selon la normale pour une demi-cavité (Ech. #9a) et la cavité complète lui correspondant (Ech. #9b). Pour Ech. #9b, on présente l'ajustement lorentzien de la mesure de PL.

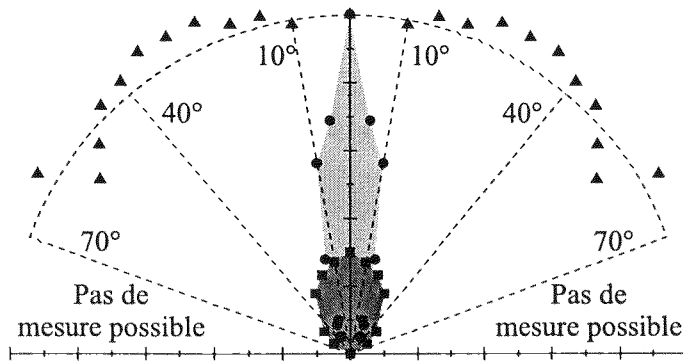


FIG. 7.16 – Distribution angulaire de PL en représentation polaire. Les triangles reprennent le résultat de la figure Fig. 5.19 pour une couche de nc-Si sur silice fondue. Les ronds et les carrés représentent l'évolution de l'intensité de PL à 674 nm respectivement pour une cavité complète (Ech. #9b) et une demi-cavité (Ech. #9a). Les intensités pour la demi-cavité et pour la cavité sont dans la même échelle : on montre le gain extérieur (sans η_{inj}).

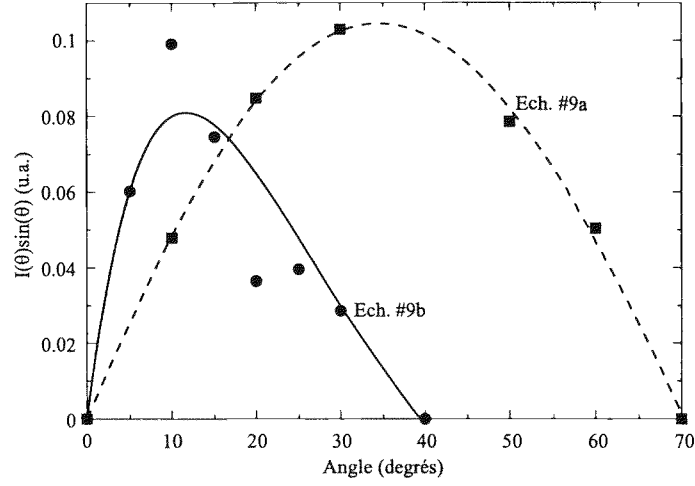


FIG. 7.17 – Évolution de l'intensité contenue dans une couronne $2\pi \sin(\theta)d\theta$, à 2π près. La longueur d'onde d'émission est 674 nm. Les ronds et les carrés représentent la cavité complète (Ech. #9b) et la demi-cavité (Ech. #9a). Les données sont celles de la figure Fig. 7.16. Les courbes continue et discontinue approchent respectivement les deux séries de mesures.

contenue dans le lobe de la cavité vaut 0.37 ± 0.02 fois l'intensité intégrée contenue dans le lobe de la demi-cavité. En tenant compte de $\eta_{inj}=0.32\pm0.03$, *c.a.d.* pour une même énergie absorbée par la couche de nc-Si, **l'intensité intégrée dans le lobe de la cavité vaut 1.15 ± 0.15 fois l'intensité intégrée dans le lobe de la demi-cavité.** En tenant compte des barres d'erreurs, l'intensité contenue dans les deux lobes sont égales. L'intensité selon la normale est multipliée par un facteur 10.3, mais l'intensité totale est constante. L'intensité sera d'autant plus grande selon la normale que l'angle d'ouverture du lobe de la cavité sera petit. L'angle d'ouverture $\Delta\theta$ pour un lobe selon la normale peut s'écrire :

$$2\pi \int_0^{\Delta\theta} I(\theta) \sin(\theta) d\theta = \frac{I_{lobe}}{2} \quad (7.5)$$

$\Delta\theta$ correspond à l'angle d'ouverture de l'angle solide contenant la moitié de l'émission du lobe. On trouve :

- $\Delta\theta_{demi-cavité}=35^\circ$
- $\Delta\theta_{cavité}=15^\circ$

En intégrant entre 0° et 15° pour les deux configurations, l'intensité intégrée émise par la cavité vaut 1.73 fois l'intensité intégrée émise par la demi-cavité. En tenant compte de $\eta_{inj}=0.32\pm0.03$, *c.a.d.* pour une même énergie absorbée par la couche de nc-Si, **l'intensité intégrée dans l'angle**

solide de demi-angle au sommet 15° est multipliée par 5.4 ± 0.5 entre la demi-cavité et la cavité.

Conclusion

Nous résumons dans le tableau Tab 7.1 la comparaison des propriétés d'émission de la cavité (Ech. #9b) et de la demi-cavité (Ech. #9a). La cavité permet un renforcement de l'émission selon la verticale par rapport à une demi-cavité. On peut comparer ces résultats à l'émission d'une couche libre. On considère que :

1. L'émission d'une couche libre de nc-Si est isotrope. Il n'y a pas de direction privilégiée pour l'émission. On considère arbitrairement le lobe centré selon la vertical. La définition de l'angle d'ouverture du lobe est toujours valide.
2. La demi-cavité multiplie l'intensité à sa longueur d'onde de résonance par un facteur 4.

	Spectres de PL Émission verticale		Lobes selon la normale ($\lambda=674$ nm)		
	LMH (nm)	Intensité à 674 nm (u.a.)	$\Delta\theta$	I_{lobe} (u.a.)	Intensité intégrée de 0° à 15° (u.a.)
Cavité	13.6	10.3 ± 1	15°	1.15 ± 0.15	5.4 ± 0.5
1/2 cavité	150	1	35°	1	1
nc-Si libre	~ 200	1/4	60°	0.9	0.27

TAB. 7.1 – Ces valeurs correspondent à une même énergie absorbée par la couche de nc-Si.

7.2.2 Temps de vie de la PL

La comparaison des temps de vie de photoluminescence permet en partie d'accéder :

1. A une valeur minimale du rendement de PL intrinsèque d'un nanocristal de silicium *luminescente*.
2. A l'évolution du rendement de PL induit par la cavité et la demi-cavité.

La figure Fig. 7.18 permet de comparer les temps de vie moyens pour une couche de nc-Si :

- Déposée sur un substrat de silice.
- Déposée sur une demi-cavité
- En cavité.

Les temps de vie moyens sont déduits de la décroissance de PL mesurée avec une impédance de $4k\Omega$ (voir § 4.1.4). Ce temps de vie correspond aux cristallites *luminescentes*. Dans la gamme de temps observée ($>5 \mu s$), il n'y a pas de contribution à la PL de la part des cristallites *non-luminescentes*.

Comparaison à 674 nm : Cavité/Demi-cavité

Pour la longueur d'onde de résonance de la cavité, le temps de vie moyen observé sur la cavité est au premier ordre égal au temps de vie observé sur la demi-cavité : $\sim 20 \mu s$. Entre les deux configurations, il n'y a donc pas de renforcement de l'émission spontanée, qui se traduirait par une augmentation du rendement quantique d'émission (à 674 nm). L'effet de la cavité sur l'émission de la demi-cavité, consiste à diminuer l'angle d'ouverture du lobe d'émission, sans modifier l'intensité intégrée émise dans le lobe.

Comparaison à 674 nm : Couche sur SiO_2 /Cavité et Demi-cavité

Le temps de vie moyen est divisé par deux entre une couche sur silice fondue ($\bar{\tau} \sim 40 \mu s$) et une demi-cavité ou une cavité ($\bar{\tau}^* \sim 20 \mu s$). Reprenons un modèle simple de compétition entre un phénomène radiatif et un phénomène non radiatif. Le temps de vie moyen $\bar{\tau}$ dépend : du temps de vie du phénomène radiatif τ_{rad} et du temps de vie du phénomène non radiatif τ_{Nrad} . Le rendement quantique pour une cristallite luminescente s'écrit :

$$\eta = \frac{\bar{\tau}}{\tau_{rad}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\bar{\tau}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Nrad}} \quad (7.6)$$

La présence d'une cavité ou d'un miroir modifie le champ sur le site de l'émetteur, ce qui implique une modification des temps de vie et du rendement :

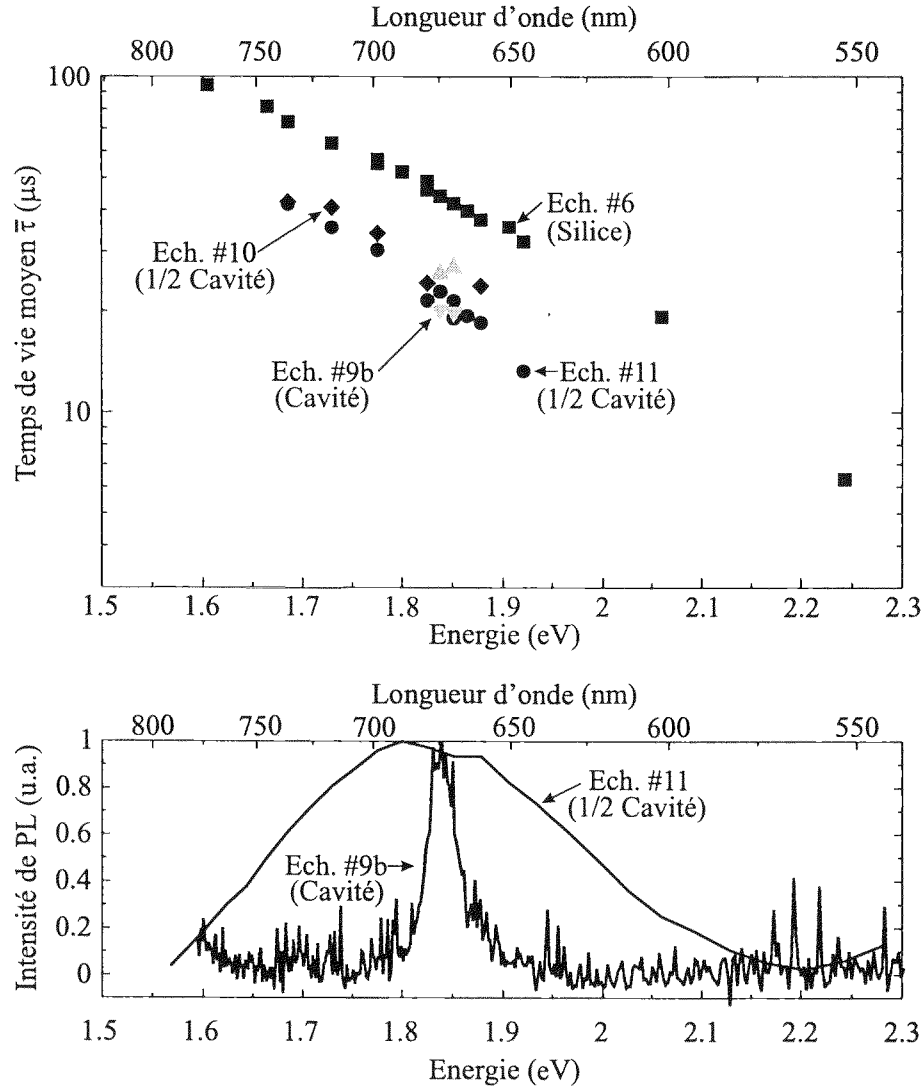


FIG. 7.18 – Temps de vie moyen $\bar{\tau}$ de photoluminescence pour l mission verticale. Les valeurs $\bar{\tau}$ sont déduites de la décroissance de PL mesurée avec une impédance de $4k\Omega$. Les carrés correspondent à une couche déposée sur silice (Ech. #6). Deux couches sont déposées sur une demi-cavité (diamants : Ech. #10 ; cercles : Ech. #11). Les triangles et les triangles inversés correspondent à la cavité Ech. #9b. Dans la figure du bas on montre les spectres de photoluminescence pour les échantillons Ech. #9b et Ech. #11.

- τ_{rad} devient τ_{rad}^*
- $\bar{\tau}$ devient $\bar{\tau}^*$
- η devient η^*
- τ_{Nrad} ne change pas. On considère que les processus non radiatifs sont indépendant du champ.

A 674 nm, on a mesuré que le temps de vie moyen était diminué d'un facteur 2 par la présence de la cavité ou de la demi-cavité :

$$\bar{\tau} = 2\bar{\tau}^* \quad (7.7)$$

soit en utilisant Equ. 7.6 :

$$\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Nrad}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_{rad}^*} + \frac{1}{\tau_{Nrad}} \right) \quad (7.8)$$

on aboutit finalement à :

$$2 + \frac{\tau_{rad}}{\tau_{Nrad}} = \frac{\tau_{rad}}{\tau_{rad}^*} \quad (7.9)$$

Pour une cavité composée de deux miroirs parfait, le rapport $\frac{\tau_{rad}}{\tau_{rad}^*}$ vaut au maximum 3 [89]. I. Robert [104] a montré qu'il était possible de dépasser cette valeur avec des miroirs métalliques. Mais pour une cavité utilisant des miroirs de Bragg, on peut considérer que 3 correspond bien à la valeur limite de $\frac{\tau_{rad}}{\tau_{rad}^*}$. On déduit de Equ. 7.9 que $\tau_{rad} \leq \tau_{Nrad}$. Les phénomènes non radiatifs sont donc plus lents que le phénomène radiatif dans une cristallite *luminescente*. En utilisant Equ. 7.6, on montre alors que **le rendement quantique d'une cristallite luminescente est au minimum de 50%**. Toutefois, le temps de vie moyen que nous mesurons est lié à une décroissance de PL en exponentielle étirée. Revenons un instant à une origine physique possible pour l'exponentielle étirée [74] : la distribution de temps de vie des processus radiatifs ou des processus non radiatifs. La valeur minimale pour le rendement de PL à 674 nm correspond en fait à la valeur minimale de la moyenne de la distribution de rendements d'émission à 674 nm. Cette distribution de rendement correspond à la probabilité qu'a chacun des nc-Si d'émettre à 674 nm.

On revient au cas d'une compétition entre deux processus. Calculons maintenant l'évolution du rendement quantique de luminescence induit par la cavité (ou la demi-cavité). On note :

$$\alpha = \frac{\tau_{rad}}{\tau_{Nrad}} \leq 1 \quad (7.10)$$

A partir de Equ. 7.9 et Equ. 7.6, on trouve que :

$$\eta^* = \frac{1}{2}(\eta + 1) \text{ et } \eta = \frac{1}{1 + \alpha} \quad (7.11)$$

Dans le cas le moins favorable ($\alpha = 1$), le **rendement quantique d'émission à 674 nm d'une cristallite luminescente semble passer de 50% à 75% sous l'effet de la cavité (ou de la demi-cavité)**. Toutefois, les échantillons déposés sur silice fondue ont vieilli à l'air 1 an et 6 mois, contre 6 mois pour les autres échantillons. Il faudrait donc vérifier que cette différence de temps d'oxydation à l'air n'influe pas (ou peu) sur les mesures de temps de vie.

Nous pouvons estimer les fuites dans le plan à partir de l'évolution du rendement et du rapport entre les intensités intégrées des lobes. On suppose que le rendement passe de 50% à 75% entre un émetteur libre et un émetteur en cavité. En utilisant les unités arbitraires de la Tab. 7.1, l'intensité totale émise dans la cavité vaut : $2 * \frac{75}{50} I_{lobe}(\text{ncSi libre}) = 2.7$ (2 car il y a deux cotés). Or l'intensité intégrée du lobe de la cavité ou de la demi-cavité vaut $2 * 1$: On suppose qu'il y a autant d'intensité absorbée dans le substrat d'argent que d'intensité émise dans l'espace libre. **On peut en conclure qu'il y a au moins 26% de fuites dans le plan.**

7.3 conclusion

Nous avons élaboré des demi-cavités et des cavités. Nous avons donc caractérisé la photoluminescence de nanocristaux de silicium déposés :

1. En couche libre.
2. Sur une demi-cavité.
3. En cavité.

Nous avons montré le fort renforcement de l'émission à la résonance de la cavité, selon la verticale :

1. D'un facteur 10.3 ± 1 par rapport à une demi-cavité (par mesure directe).
2. D'un facteur 40 par rapport à une couche libre (évalué à partir des mesures).

Ce renforcement de l'émission est associé à un rétrécissement de la largeur spectrale d'émission, ainsi qu'à une émission très directive. Nous avons observé un facteur de qualité de 60, associé à un lobe d'émission d'angle d'ouverture 15° .

Chapitre 8

Confinement 2D-3D

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté l'effet d'une cavité plane sur la photoluminescence d'une couche de nc-Si. Nous avons également proposé des solutions pour utiliser au mieux les miroirs de Bragg, et ainsi obtenir un confinement maximal de la lumière avec une cavité plane.

Nous n'avons toutefois pas abordé le problème des pertes dans le plan de la cavité. Nous proposons dans cette partie une solution permettant d'éliminer ces pertes. Cette solution est basée sur l'utilisation de cristaux photoniques. Le principe est de remplacer la couche de nc-Si d'épaisseur homogène par une couche de nc-Si déposée avec une structure de cristal photonique ayant une bande interdite photonique(BIP) à la longueur d'onde de résonance de la cavité. Ainsi, le cristal photonique inhibe l'émission dans le plan, sans inhiber l'émission selon la verticale à la cavité.

La couche de nc-Si serait déposée sous forme de colonnes régulièrement espacées dans le plan du substrat, en utilisant la technique de masquage présentée au § 2.1.3. En jouant sur le diamètre des colonnes ainsi que sur leur espacement et leur organisation, il doit être possible d'obtenir une bande interdite photonique(BIP).

Nous présentons les résultats principaux de l'étude préliminaire :

1. Approche expérimentale : nous avons réalisé des dépôts à Göttingen avec deux objectifs :
 - Connaître la limite inférieure des dimensions de structures que l'on peut réaliser (sans structures régulières).
 - Réaliser un dépôt avec une structure régulière.
2. Simulation numérique : On souhaitais connaître les conditions nécessaires permettant une BIP centrée à 700 nm :
 - Type de réseaux périodiques(carré, triangle...) et dimensions du réseau.

- Conditions sur les constantes diélectrique, *c.a.d.* tester les couples de matériaux parmi nc-Si/vide, nc-Si/SiO₂ et nc-Si/TiO₂.

8.1 Résultat expérimentaux

Nous présentons trois figures montrant la structuration d'une couche selon deux dimensions de l'espace. Nous partons de résultats obtenus à l'échelle macroscopique (1/10 millimètre) pour progressivement aboutir à l'échelle de la dizaine de nanomètres.

Les dépôts sont réalisés selon la technique de dépôt à travers masque décrite au paragraphe § 2.1.3. Les deux masques M1 et M2 utilisés y sont décrit. On rappelle simplement :

Masque M1 : Grille TEM, Grille de cuivre soutenant des films de carbone troués de manière aléatoire : La disposition, les formes et les dimensions des trous sont aléatoires.

Masque M2 : Grille de cuivre soutenant des films troués régulièrement avec une maille carrée de paramètre de maille $2.5\ \mu\text{m}$ et des trous de $1.2\ \mu\text{m}$ de diamètre.

8.1.1 Échelle : 10-100 μm

La figure Fig. 8.1 correspond à un dépôt réalisé avec un masque de type M1. Les deux images sont réalisées avec un microscope optique traditionnel équipé d'un appareil photo. Une première image correspond à la photoluminescence du dépôt. La photoluminescence est excitée avec une simple lampe UV dont l'émission est centrée à 254 nm. Les couleurs sont véritables. Les nc-Si ont une distribution de taille centrée à 3.85 nm avec une largeur à mi-hauteur de 0.7 nm. La seconde image montre la transmission du masque utilisé pour le dépôt (après le dépôt). Les bandes noires correspondent au bras en cuivre soutenant les films de carbone troués de manière aléatoire. Les zones carrées jaunes/oranges correspondent aux films de carbone. On voit très nettement la correspondance entre les bras de cuivre sur l'image en transmission, et les lignes sombres sur l'image de PL. La structure principale (la grille de cuivre) est transposée sur le dépôt. Dans chacun des carrés, on peut observer un contraste dans l'intensité de PL correspondant aux détails les plus grossiers (la dizaine de μm) de la distribution de trous des feuilles de carbone.

8.1.2 Échelle : 1 μm

La figure Fig. 8.2 correspond à un dépôt réalisé avec un masque de type M2. Les trois images de la photoluminescence du dépôt sont obtenues avec un microscope confocal à balayage. Elles ont été réalisées par F. Chichos

et J. Martin au *Laboratory of Optical Spectroscopy and Molecular Physics, Institute of Physics, TU Chemnitz, Germany*.

L'image Fig. 8.2.a montre une vue d'ensemble du dépôt. On retrouve la forme de la grille de cuivre. Les zones sombres correspondent à des zones où un agrandissement a été effectué avec une intensité d'excitation trop élevée. L'intensité de PL a diminué à cause d'effets de scintillement.

L'image Fig. 8.2.b montre un agrandissement sur une zone plus petite du dépôt. On voit toujours les zones sombres correspondant au bras de la grille de cuivre. Dans le coin en bas à gauche, la zone avec un fort signal de PL correspond à un endroit où la feuille de carbone a été endommagée au cours du dépôt. À cet endroit, le dépôt n'est pas structuré et il est plus épais, ce qui explique le fort signal de PL. Dans les autres carrés, on voit apparaître la structure régulière.

Enfin, l'image Fig. 8.2.c montre un détail dans l'un des carrés. On voit très nettement la structure régulière qui correspond à l'image Fig. 2.7.b (voir § 2.1.3).

8.1.3 Échelle : 10 nm

La figure Fig. 8.3 correspond à un dépôt réalisé avec un masque de type M1. Le dépôt fait une trentaine de nanomètres d'épaisseur. Fig. 8.3.a est une image AFM d'un détail du dépôt. Les zones blanches correspondent aux plots formés par l'empilement de nanocristaux. Fig. 8.3.b est une image SEM (Scanning Electron Microscopy) du détail de la grille correspondant au dépôt. L'image SEM a été réalisée à l'*Institut Max Planck de Halle*. Le film de carbone correspond à la zone grise. Les trous dans le film sont les zones gris clair sur fond gris foncé. On voit très nettement la correspondance entre les trous dans la feuille de carbone et les plots sur le dépôts. Des détails de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètre sont transposés du masque sur le dépôt. Sur la figure Fig. 8.3.b, on a pointé un détail d'une dimension de 30 nm transposé sur le dépôt.

8.1.4 Conclusion

On peut tirer de ces expériences deux résultats principaux :

1. Nous avons réalisé un dépôt avec une structure régulière (maille carrée) dont le paramètre de maille vaut $2.5\ \mu\text{m}$.
2. La plus petite dimension caractéristique observée est de l'ordre de 30 nm pour un dépôt d'une épaisseur de 30 nm.

De plus, Nous avons déjà déposé des couches minces d'une épaisseur de plus de 50 nm. D'un point de vue de la méthode de dépôt, **il est donc possible de réaliser des structures avec des dimensions caractéristiques inférieures à 100 nm, et une épaisseur de l'ordre de 50 nm.** Toutefois, les masques ayant une structure régulière avec des trous d'un diamètre inférieur à 300 nm ne sont pas commercialement disponibles. La limites de la méthode est actuellement fixée par les masques.

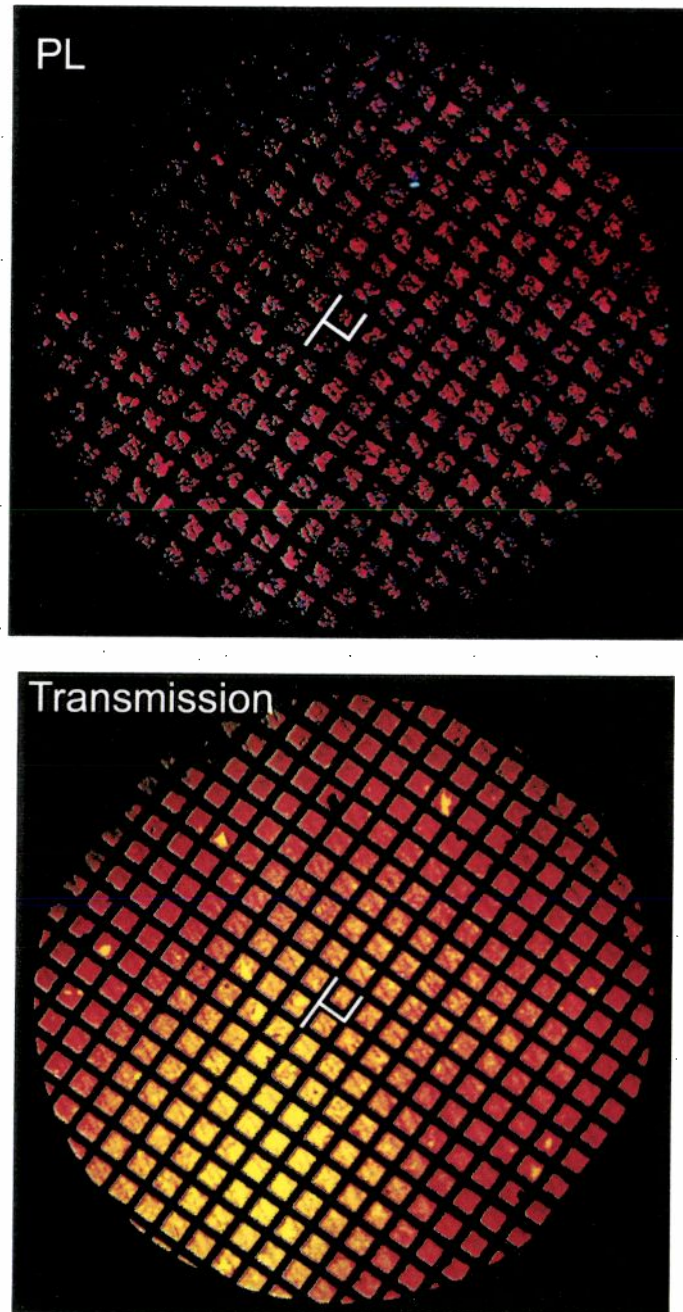


FIG. 8.1 – Les deux images sont réalisées avec un microscope classique. En haut, on montre la photoluminescence d'un dépôt réalisé avec un masque M1. En bas, on voit le masque par transmission. Les orientations des images sont identiques.

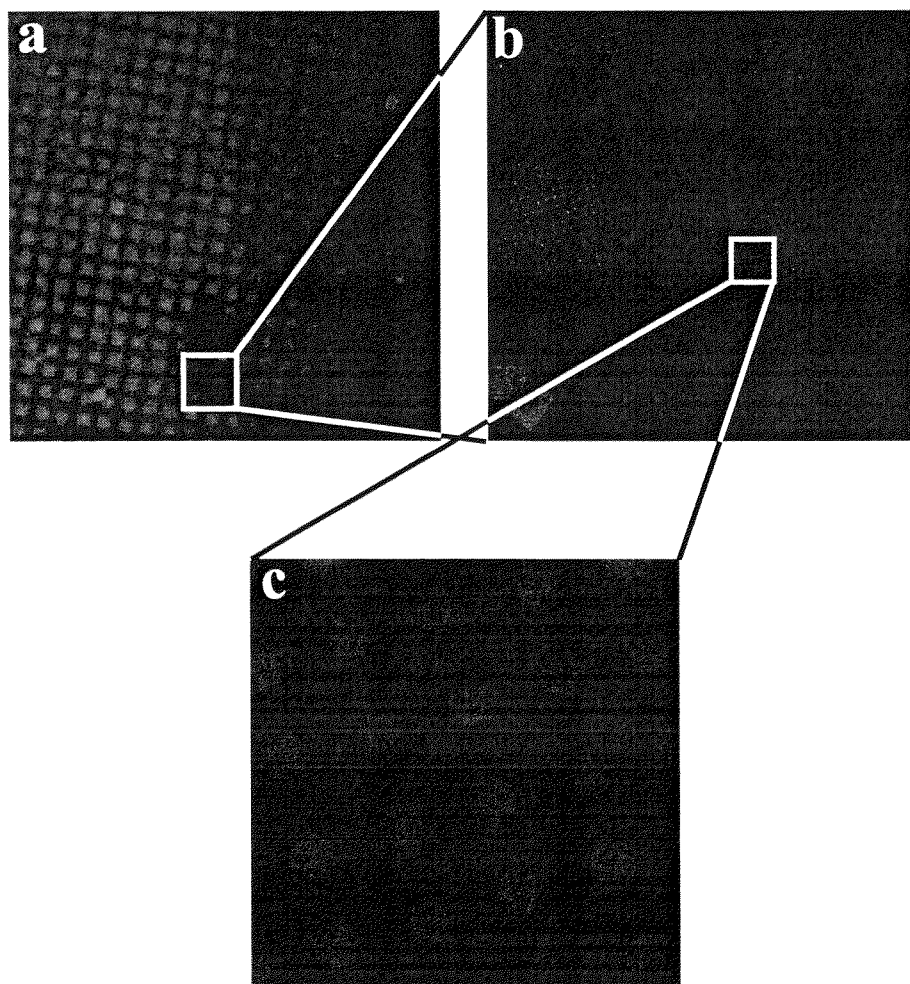


FIG. 8.2 – Photoluminescence sous microscopie confocale (laser scanning confocal microscopy). Le dépôt est réalisé en utilisant le masque M2. Les trois images ont des dimensions différentes (a : $1 \times 1 \text{ mm}^2$, b : $125 \times 125 \text{ }\mu\text{m}^2$, c : $12 \times 12 \text{ }\mu\text{m}^2$). Le temps d'acquisition par pixel est de 0.6 ms pour a. et c. et de 0.15 ms pour b.

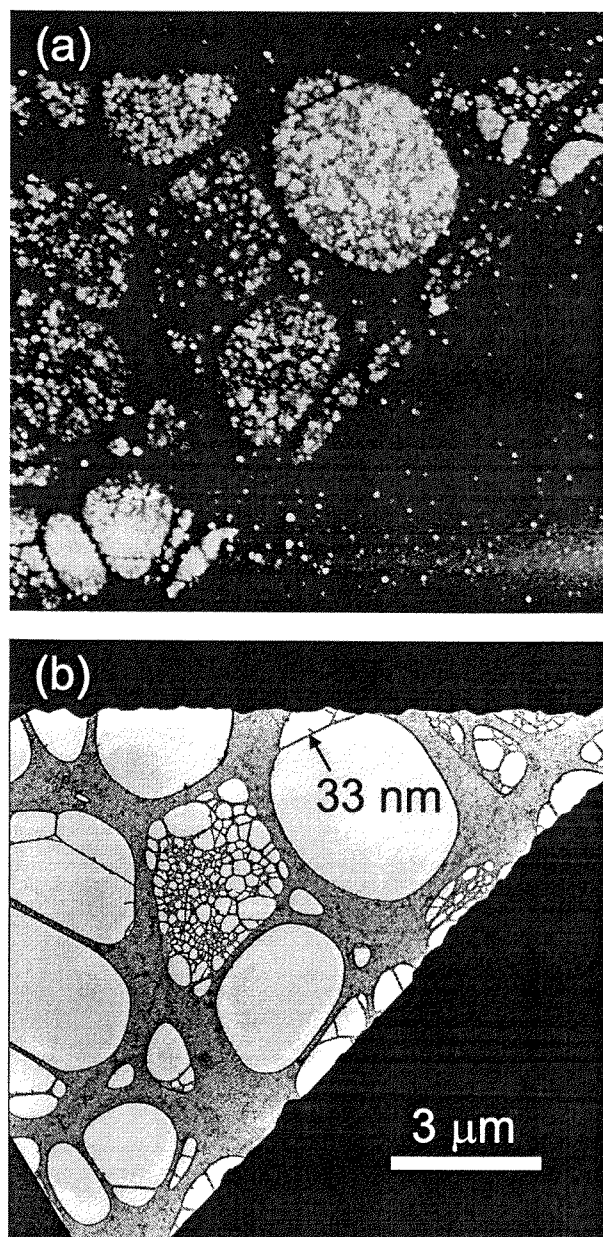


FIG. 8.3 – L'image du haut est une image AFM d'un détail d'un dépôt réalisé avec un masque M1. L'image du bas est une image SEM du détail du masque correspondant au dépôt.

8.2 Cristaux photoniques 2D

8.2.1 introduction

Nous devons répondre à la question : est-il théoriquement possible d'obtenir une bande interdite photonique à partir des matériaux dont nous disposons ?

Joannopoulos *et al* [43, 117, 118, 119, 120, 121] ont étudié les cristaux photoniques 2D, de dimension verticale infinie ou pas (lame de cristal). On retiendra quatre résultats de leurs travaux sur les cristaux photoniques 2D :

1. Les configurations *trou* et *colonne* montrées dans la figure Fig. 8.4 ne donnent pas de résultats équivalents pour les deux polarisations définies au chapitre §3.2. Une configuration *trous* présente préférentiellement une BIP pour la polarisation TE. Une configuration *colonnes* présente préférentiellement une BIP pour la polarisation TM.
2. Plus le contraste d'indice est grand, plus les BIP s'agrandissent. Pour un contraste d'indice suffisamment élevé, il est possible que les BIP des deux polarisations se chevauchent : on obtient une bande interdite photonique complète.
3. La maille permettant d'obtenir une bande interdite photonique complète, est la maille triangulaire (voir Fig. 8.4). Par exemple, on peut obtenir une BIP complète avec des trous (air) organisés en maille triangulaire dans un matériaux de constante diélectrique égal à 12. (trou dans du silicium pour les fréquences utilisée pour la télécommunication).
4. Les BIP diminuent lors du passage d'un cristal photonique de dimension verticale infinie à une lame d'épaisseur finie contenant le même cristal photonique. De plus, de nouvelles bandes apparaissent, correspondant à la propagation dans l'espace libre (hors de la lame). Ces bandes ne nous intéressent pas puisqu'elles ne correspondent pas à la propagation dans le plan du cristal photonique. Nous n'aborderons pas le cas d'une lame dans notre étude simple.

Notre principale difficulté provient de la faiblesse des indices optiques d'une couche de nc-Si autour de 700nm. En effet, celui-ci a une constante diélectrique de 2.9 pour la gamme du visible. Le contraste d'indice est donc faible avec l'air et encore plus faible avec le SiO_2 ($\epsilon_{\text{SiO}_2} \simeq 2$) ou le TiO_2 ($\epsilon_{\text{TiO}_2} \simeq 4.4$).

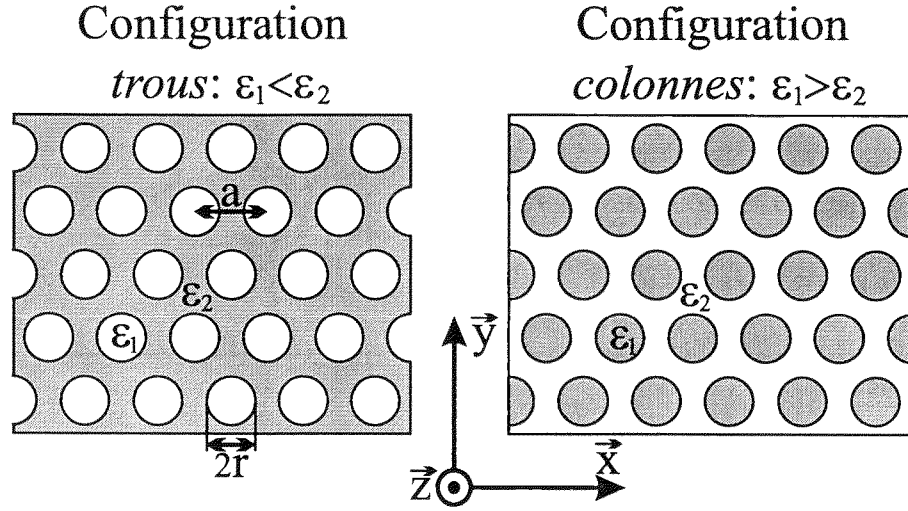


FIG. 8.4 – Cristal photonique 2D. La maille est triangulaire de paramètre a . On montre les deux configurations possibles : trous et colonnes.

8.2.2 Simulation numérique

Nous avons calculé les structures de bande pour des structures :

- A maille triangulaire.
- De hauteur infinie. k_z est nul.
- Pour des configurations trous et colonnes.

Nous avons cherché à déterminer le rapport $\frac{r}{a}$ correspondant à la plus grande bande interdite la plus grande possible. r correspond au rayon des trous (ou des colonnes). a correspond au paramètre de maille. Les BIP possibles sont reportées dans le tableau Tab. 8.1 . Nous donnons les caractéristiques suivantes :

1. Le rapport $\frac{r}{a}$ caractérisant le cristal photonique.
2. la valeur de $\beta_0 = \frac{\omega_0 a}{2\pi c}$ qui donne la pulsation centrale du BIP (ω_0) en fonction du paramètre de maille a .
3. La valeur $\Delta\beta$ de la bande interdite photonique en pourcentage de β_0 .
4. les valeurs de a et r permettant d'obtenir une BIP centrée à 700 nm. Ces valeurs sont déduites des points 1 et 2.
5. Le facteur de remplissage f_r . Ce facteur correspond à la fraction en volume du matériau représentant les nc-Si ($\epsilon=2.9$). La quantité de matériau émetteur est d'autant plus grande que le facteur de remplissage est grand. f_r est déduit du point 1.

La figure Fig. 8.5 donne la structure de bandes pour les modes TE et TM dans le cas de la configuration *trou*, avec $\frac{r}{a}=0.376$. on voit une BIP pour la polarisation TE, entre la bande 1 et la bande 2. En revanche, il n'y a pas de BIP pour la configuration TM.

Nous pouvons extraire deux résultats de ces calculs :

1. Il n'est pas possible d'obtenir une BIP complete avec les constantes diélectriques de nos matériaux. Selon la configuration choisie (*trous* ou *colonnes*), on peut obtenir une BIP pour uniquement l'une des polarisations (TE ou TM). En remplaçant le vide par du SiO₂, le contraste d'indice devient trop faible et il est impossible d'obtenir une BIP pour n'importe laquelle des configurations.
2. Notre technique de dépôt nous impose une configuration en colonne. Pour cette configuration, les dimensions caractéristiques du cristal maximisant une BIP sont de l'ordre de la centaine de nanomètres. Cette valeur est compatible avec la technique de dépôt à travers un masque. **Avec un masque adapté, il est possible de déposer un cristal photonique ayant une bande interdite photonique pour la polarisation TM.**

	configuration <i>trous</i>		configuration <i>colonnes</i>	
	air/nc-Si	SiO ₂ /nc-Si	nc-Si/air	nc-si/SiO ₂
	$\epsilon_1=1$ dans $\epsilon_2=2.9$	$\epsilon_1=2$ dans $\epsilon_2=2.9$	$\epsilon_1=2.9$ dans $\epsilon_2=1$	$\epsilon_1=2$ dans $\epsilon_2=2.9$
TE	$r/a=0.376$ $\beta_0=0.47$ $\Delta\beta=11\%$ $a=329$ nm $r=124$ nm $f_r=49\%$	pas de BIP	pas de BIP	pas de BIP
TM	pas de BIP	pas de BIP	$r/a=0.265$ $\beta_0=0.49$ $\Delta\beta=14\%$ $a=343$ nm $r=91$ nm $f_r=25.5\%$	pas de BIP

TAB. 8.1 – Bande interdite photonique (BIP) pour différentes configurations. ϵ_1 et ϵ_2 sont respectivement les constantes diélectriques des milieux (voir Fig. 8.4).

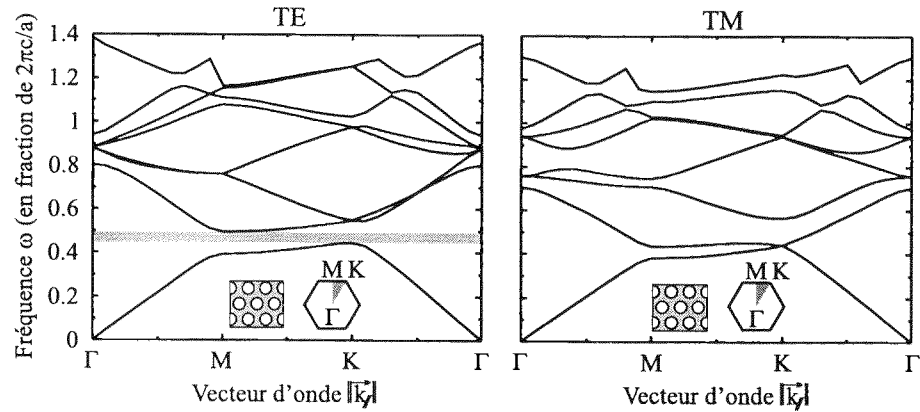


FIG. 8.5 – La figure montre la structure de bande pour la configuration *trou* d'un cristal photonique 2D, de maille triangulaire et avec le rapport $r/a=0.376$. La figure de droite correspond à la polarisation TE. La figure de gauche correspond à la polarisation TM. La bande grisée correspond à une bande interdite photonique pour la polarisation TE.

8.3 Conclusion

A partir des résultats précédents, nous allons étudier les différentes possibilités de confiner la lumière dans nos structures.

8.3.1 Utilisation de la bande interdite

Cristal photonique en cavité

Nous avons montré que le couple de matériaux nc-Si/SiO₂ avait un contraste d'indice trop faible pour permettre une bande interdite photonique. De même, le couple nc-Si/TiO₂ ne permet qu'une très faible bande interdite photonique. Structurer la couche de nc-Si dans nos cavités ne permettrait pas d'obtenir une BIP puisque les colonnes de nc-Si seraient forcément enrobées dans du SiO₂ (ou dans du TiO₂). **La diminution de la perte d'émission dans le plan de la cavité ne peut pas être obtenue avec une BIP.** Le principe est toutefois bon pour d'autres types de matériaux avec un contraste d'indice suffisant.

Cristal photonique en demi-cavité

Toutefois, il serait intéressant de mesurer le comportement d'une couche de nc-Si déposée sur un simple miroir de Bragg. Dans ce cas, on peut profiter de l'effet de confinement de la lumière induit par la bande interdite photonique (couple nc-Si/air). Ce confinement aura pour effet d'augmenter la densité de mode, impliquant une augmentation de l'émission spontanée. Pour s'assurer du gain réel, il faut toutefois tenir compte de la perte d'émission induite par le faible facteur de remplissage (25.5%).

8.3.2 Utilisation de la structure de bande

Nous concluons avec une autre utilisation possible des cristaux photoniques. Meier *et al* [118, 119] ont obtenu une émission laser dans le visible, autour de 600 nm, avec de simples lames de cristal photonique 2D. Une de leur structure consiste en un milieu amplificateur (matériaux organiques) déposé sur un substrat de verre troué périodiquement (maille triangulaire). Pour obtenir l'émission laser, ils n'utilisent pas la bande interdite photonique. Ils utilisent l'annulation de la vitesse de groupe pour certains points de la zone de Brillouin. L'annulation de la vitesse de groupe implique une forte augmentation de la densité de mode. Il est alors possible d'obtenir des oscillations laser. Les matériaux organiques utilisés par Meier *et al* ont des constantes diélectriques proches de celles d'une couche de nc-Si. Les longueurs d'onde

d'émission sont compatibles avec la photoluminescence des nc-Si. Enfin, les dimensions des structures sont accessibles avec la technique de masquage. **En disposant d'un masque approprié, il est envisageable de reproduire les expériences de Meier *et al* pour tester la possibilité d'une émission laser avec les nanocristaux de silicium.**

Chapitre 9

Conclusion générale

9.1 Conclusions

Notre but était de montrer la faisabilité d'une source photonique utilisant du silicium comme matériau actif. Pour cela, nous avons utilisé des nanocristaux de silicium élaborés par pyrolyse laser de Silane.

Dans un premier temps, nous avons étudié la physique des nanocristaux en couche :

1. Nous avons déterminé l'indice optique effectif moyen des grains d'un diamètre de l'ordre de 3.5 nm. Il se démarque de tous les indices optiques des phases de silicium en volume. Cette absence de corrélation traduit la modification de la structure de bande avec le confinement quantique.
2. L'émission de photoluminescence des couches est isotrope et ne respecte pas la loi empirique de Lambert.
3. Le temps de vie de luminescence d'un nanocristal de silicium est long, compris entre 10 μ s et 100 μ s.

Dans un second temps, nous avons décrit la physique des miroirs de Bragg et des cavités composées de miroirs de Bragg. Nous avons montré qu'il était possible d'éliminer les angles de fuites des miroirs de Bragg en les utilisant à une longueur d'onde inférieure à leur longueur d'onde de résonance. Nous avons ensuite défini l'architecture optimale d'une cavité plane composée de miroirs de Bragg, que nous avons élaborée ainsi que des demi-cavités. La cavité présente un facteur de qualité de 60.

Nous avons ensuite caractérisé les propriétés d'émission de la cavité et des demi-cavités. Tout d'abord, les nanocristaux de silicium conservent leurs

propriétés une fois en cavité. L'association des techniques de dépôt des nc-Si et des couches de diélectriques est donc possible. De plus, nous avons observé la sélectivité en longueurs d'onde, la distribution angulaire d'émission et l'évolution des temps de vie de photoluminescence pour des dépôts de nc-Si : hors cavité, sur demi-cavités et en cavité. Nous avons montré :

1. Une réduction progressive de la largeur spectrale d'émission entre les trois systèmes. La cavité est très sélective en longueur d'onde, avec une largeur à mi-hauteur d'émission de 13.6 nm pour une longueur d'onde de résonance de 674 nm.
2. Une directivité de l'émission induite par la cavité.
3. Une réduction du temps de vie de photoluminescence, donc un renforcement de l'émission spontanée. La comparaison des temps de vie semble montrer que le rendement quantique d'un nanocristal *luminescent* est supérieur à 50%.
4. L'intensité émise selon la normale par la cavité est 10 fois supérieure à l'intensité émise selon la normale par la demi-cavité (mesure directe) et 40 fois supérieure à l'émission d'une couche hors cavité (évalué à partir des mesures).

Enfin nous avons proposé une solution pour permettre un confinement latéral de l'émission en utilisant des cristaux photoniques.

Pour conclure, nous avons montré la faisabilité d'une source utilisant du silicium comme matériau émetteur. Nous tenterons prochainement d'obtenir de l'émission stimulée avec cette source.

9.2 Perspectives

Une des principales difficultés de ce travail est liée à l'utilisation de l'installation de dépôt de nanocristaux de silicium lors de la réalisation de microsources. Celle-ci permet de bien contrôler la distribution de taille des nanocristaux, elle est donc parfaitement adaptée à l'étude de la physique des nanocristaux. En revanche, l'impossibilité de contrôler l'épaisseur des dépôts *in-situ* complique la réalisation de microsources pour lesquelles cette donnée est importante. Une solution consisterait à utiliser l'expérience de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) pour réaliser des couches de silice contenant des phase cristallines de silicium de taille nanométrique. Les agrégats sont obtenus au sein de la matrice de silice (SiO_2) en deux étapes. La première consiste à élaborer une couche de SiO_2 riche en Si (SiO_x , $x < 2$). La seconde consiste à recuire la couche. Un recuit d'une couche de SiO_x entraîne une formation de phase de Si de taille nanométrique par séparation de phase

entre le SiO_2 stoechiométrique et le Si en surabondance. Cette technique est déjà utilisée par d'autres laboratoires [9, 10, 11, 4] Nous pourrions de plus profiter du contrôle de l'épaisseur *in-situ* disponible sur notre expérience de PECVD. Il serait toutefois difficile de réaliser une microsource complète. En effet, le TiO_2 présent dans les miroirs change de phase au dessus de 400°C , ce qui compliquerait le recuit de la couche active.

La deuxième perspective reprend les conclusions du chapitre traitant de l'utilisation des cristaux photoniques. Il est possible d'utiliser la structure de bande d'un cristal photonique pour augmenter la densité de mode. Ainsi, Meier *et al* [118, 119] ont obtenu des oscillations laser pour des couches structurées de matériaux émetteurs organiques. Notre étude préliminaire montre qu'une expérience identique pourrait être menée sur les nanocristaux de silicium, à condition de trouver un masque adapté au dépôt des nanocristaux.

Enfin, Pavesi. *et al.* [5] ayant observé du gain dans les nanocristaux de silicium, nous nous proposons d'étudier l'éventuelle émission stimulée dans nos cavités.

Bibliographie

- [1] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 57 :1046, 1990.
- [2] V. Lehmann and U. Gösele. Porous silicon formation : A quantum wire effect. *Appl. Phys. Lett.*, 58 :856, 1991.
- [3] G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, and V. Paillard. Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size. *Phys. Rev. B*, 62 :15942, 2000.
- [4] P. Photopoulos and A. G. Nassiopoulou. Room- and low-temperature voltage tunable electroluminescence from a single layer of silicon quantum dots in between two thin SiO_2 layers. *Appl. Phys. Lett.*, 77 :1816, 2000.
- [5] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, and F. Priolo. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, 408 :440, 2000.
- [6] L. Dal Negro, L. Pavesi, G. Pucker, G. Franzò, and F. Priolo. Optical gain in silicon nanocrystals. *Opt. Mat.*, 17 :41, 2001.
- [7] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.*, 82 :908, 1997.
- [8] W. Theiß. Optical properties of porous silicon. *Surf. Sci. Reports*, 29 :91, 1997.
- [9] F. Iacona, G. Franzò, E. Ceretta Moreira, and F. Priolo. Silicon nanocrystals and Er^{3+} ions in an optical microcavity. *J. Appl. Phys.*, 89 :8354, 2001.
- [10] G. Franzò, E.C. Moreira, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona, and C. Spinella. Ion beam synthesis of undoped and Er-doped Si nanocrystals. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Rev. B*, 175-177 :140, 2001.
- [11] P. Photopoulos, A. G. Nassiopoulou, D. N. Kouvatsos, and A. Travlos. Photoluminescence from nanocrystalline silicon in Si/SiO_2 superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, 76 :3588, 2000.

- [12] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitho, T. Fujita, and N. Itoh. Visible photoluminescence in Si+ implanted silica glass. *J. Appl. Phys.*, 75 :7779, 1994.
- [13] J. G. Zhu, C. W. White, J. D. Budai, S. P. Withrow, and Y. Chen. Growth of Ge, Si, and SiGe nanocrystals in SiO₂ matrices. *JAP*, 78 :4386, 1995.
- [14] W. Skorupa, R. A. Yankov, I. E. Tyschenko, H. Fröb, T. Böhme, and K. Leo. Room-temperature, short-wavelength (400-500 nm) photoluminescence from silicon-implanted silicon dioxide films. *Appl. Phys. Lett.*, 68 :2410, 1996.
- [15] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma, and A. Polman. Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized si nanocrystals in sio₂. *Appl. Phys. Lett.*, 69 :2033, 1996.
- [16] J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas, and V. Grivickas. Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO₂. *J. Appl. Phys.*, 86 :6128, 1999.
- [17] G. Franzò, V. Vinciguerra, and F. Priolo. The excitation mechanism of rare-earth ions in silicon nanocrystals. *Appl. Phys. A*, 69 :3, 1999.
- [18] J. Valenta, N. Lalic, and J. Linnros. Electroluminescence microscopy and spectroscopy of silicon nanocrystals in thin sio₂ layers. *Optical Mater.*, 17 :45, 2001.
- [19] S. Charvet, R. Madelon, and R. Rizk. Structural, ellipsometry and photoluminescence spectroscopy studies of silicon nanograins embedded in a silica matrix. *Solid-State Electron.*, 45 :1505, 2001.
- [20] R. Nishimura, H. P. Wu, H. Fujinuma, and K. Takayanagi. *The ELECTRON*, page 484. Ed. by A. Kirkland, P. D. Brown (Cambridge), 1997. Proceedings of the international centennial symposium on the electron.
- [21] H.-P. Wu, A. Okano, and K. Takayanagi. Photoluminescence properties of size-selected si nanocluster films prepared by laser ablation. *Appl. Phys. A*, 71 :643, 2000.
- [22] H. P. Wu, K. Nishimura, N. Kebaili, and K. Takayanagi. *J. Appl. Phys.* submitted.
- [23] W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. S. Haggerty, and R.A Marra. *J. Am. Ceramic. Soc.*, 65 :330, 1986.
- [24] M. Cauchetier, O. Croix, and M. Luce. *Adv. Ceram. Mater.*, 3 :548, 1988.

- [25] E. Borsella, L. Caneve, R. Fantoni, S. Piccirillo, N. Basili, and S. Enzo. *Appl. Surf. Sci.*, 36 :213, 1989.
- [26] M. Suzuki, Y. Nakata, T. Okutani, and A. Kato. *J. Mater. Sci.*, 27 :6091, 1992.
- [27] P. Tougne, H. Hommel, A. P. Legrand, N. Herlin, M. Luce, and M. Cauchetier. *Diamond Relat. Mater.*, 2 :486, 1993.
- [28] M. Ehbrecht, B. Kohn, F. Huisken, M. A. Laguna, and V. Paillard. Photoluminescence and resonant Raman spectra of silicon films produced by size-selected cluster beam deposition. *Phys. Rev. B*, 56 :6958, 1997.
- [29] M. Ehbrecht and F. Huisken. Gas-phase characterization of silicon nanoclusters produced by laser pyrolysis of silane. *Phys. Rev. B*, 59 :2975, 1999.
- [30] M. Ehbrecht, F. Faerber, F. Rohmund, V. V. Smirnov, O. M. Stelmakh, and F. Huisken. CO₂-laser-driven production of carbon clusters and fullerenes from the gas phase. *Chem. Phys. Lett.*, 214 :34, 1993.
- [31] M. Ehbrecht, H. Ferkel, V. V. Smirnov, O. M. Stelmakh, W. Zhang, and F. Huisken. Laser-driven flow reactor as a cluster beam source. *Rev. Sci. Instrum.*, 66 :3833, 1995.
- [32] M. Ehbrecht. PhD thesis, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, Allemagne, 1996. Report No. 9/96.
- [33] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, and C. Reynaud. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals : confirmation of quantum confinement. *Appl. Phys. Lett.*, 80 :4834, 2002.
- [34] W. C. Wiley and I. H. McLaren. *Rev. Sci. Instrum.*, 26 :1150, 1955.
- [35] G. Ledoux, D. Amans, J. Gong, F. Huisken, F. Cichos, and J. Martin. Nanostructured films composed of silicon nanocrystals. *Mater. Sci. Engin. C*, 19 :215, 2002.
- [36] J. Asmussen. *Handbook of plasma processing technology*, pages 285–307. S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo and W. D. Westwood, Noyes publications, 1990. Electron cyclotron resonance microwave discharges for etching and thin film deposition.
- [37] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, and J. Joseph. Deposition of sio₂ and tio₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating. *J. Non-Cryst. Solids*, 216 :77, 1997.
- [38] S. Callard, B. Masenelli, A. Gagnaire, and J. Joseph. Dielectric film deposition for optical applications. *Le vide*, 291, 1999.

- [39] S. Callard. *Elaboration et caractérisation de couches diélectriques pour l'optique*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, Lyon, France, 1996.
- [40] S. Callard, A. Gagnaire, and J. Joseph. New method for in situ control of bragg reflector fabrication. *Appl. Phys. Lett.*, 68 :2335, 1996.
- [41] S. Callard, A. Gagnaire, M. P. Besland, and J. Joseph. Adapted wave-length methods for in situ ellipsometry. *Thin Solid Films*, 313-314 :479, 1998.
- [42] R. M. A. Azzam and N. M. Basharra. *Ellipsometry and Polarized Light*. North Holland, 1977.
- [43] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn. *Photonic Crystals*. Princeton University Press, 1995.
- [44] R. D. Meade, A. M. Rappe, K. D. Brommer, and J. D. Joannopoulos. Accurate theoretical analysis of photonic band-gap materials. *Phys. Rev. B*, 48 :8434, 1993.
- [45] G. Ledoux. *Etude de la photoluminescence du silicium nanocristallin : application astrophysique à l'Emission Rouge Etendue*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, Lyon, France, 1999.
- [46] D. A. G. Bruggeman. *Ann. Phys. Leipzig*, 24 :636, 1935.
- [47] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, Inc., 2nd publishing, 1975.
- [48] D. E. Aspnes. Local-field effects and effective-medium theory : A microscopic perspective. *Am. J. Phys.*, 50 :704, 1982.
- [49] G. E. Jellison and F. A. Modine. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Appl. Phys. Lett.*, 69 :371, 1996. *ibid* **69**, 2137 (1996).
- [50] A. R. Forouhi and I. Bloomer. *Handbook of optical constants of solids II*, chapter 7, page 151. Academic Press, 1991.
- [51] A. R. Forouhi and I. Bloomer. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. *Phys. Rev. B*, 34 :7018, 1986.
- [52] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu. *Phys. Status Solidi*, 15 :627, 1966.
- [53] F. Wootton. *Optical Properties of Solids*. Academic, New York, 1972.
- [54] Y. Kayanuma. *Solid State Commun.*, 405 :59, 1986.
- [55] Y. Kayanuma. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Phys. Rev. B*, 38 :9797 :38, 1988.

- [56] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B*, 48 :11024, 1993.
- [57] M. Lannoo, C. Delerue, and G. Allan. Nonradiative recombination on dangling bonds in silicon crystallites. *J. Luminescence*, 57 :243, 1993.
- [58] H. Hofmeister, F. Huisken, and B. Kohn. Lattice contraction in nano-sized particles produced by laser pyrolysis of silane. *Eur. Phys. J. D*, 9 :137, 1999.
- [59] H. I. Liu, D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, N. M. Johnson, and R. F. W. Pease. Self-limiting oxydation for fabricating sub-5 nm silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 64 :1383, 1994.
- [60] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots : the role of oxygen. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :197, 1999.
- [61] S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y.-H. XIE, F. M. Ross, Y. J. Chabal, T. D. Harris, L. E. Brus, W. L. Brown, E. E. Chaban, P. F. Szajowski, S. B. Christman, and P. H. Citrin. Size, shape, and composition of luminescent species in oxidized si nanocrystals and h-passivated porous si. *Phys. Rev. B*, 52 :4910, 1995.
- [62] J. von Behren, T. van Buuren, M. Zacharias, E. H. Chimowitz, and P. M. Fauchet. Quantum confinement in nanoscale silicon : The correlation of size with bandgap and luminescence. *Solid State Commun.*, 105 :317, 1998.
- [63] G. Ledoux, J. Gong, and F. Huisken. The effect of passivation and aging on the photoluminescence of silicon nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 79 :4028, 2001.
- [64] A. K. Sood, K. Jayaram, D. Victor, and S. Muthu. Raman and hight-pressure photoluminescence studies on porous silicon. *J. Appl. Phys.*, 72 :4963, 1992.
- [65] K. W. Böer. *Survey of semiconductor physics*. Van Nostrand Reinhold, 1990.
- [66] V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, and F. Huisken. Improved one-phonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, 86 :1921, 1999.
- [67] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, and D. Brumhead. Spectroscopic identification of the luminescence mechanism of highly porous silicon. *J. Luminescence*, 57 :257, 1993.
- [68] K. J. Nash, P. D. J. Calcott, L. T. Canham, M. J. Kane, and D. Brumhead. The origin of efficient luminescence in highly porous silicon. *J. Luminescence*, 60-61 :297, 1994.

- [69] D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin, G. Polisski, M. Schwartzkopff, and F. Koch. Breakdown of the k-conservation rule in si nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :2803, 1998.
- [70] K. L. Shaklee and R. E. Nahory. Valley-orbit splitting of free excitons? The absorption edge of Si. *Phys. Rev. Lett.*, 24 :942, 1970.
- [71] T. Nishino, M. Takeda, and Y. Hamakawa. *Solid State Commun.*, 14 :627, 1974.
- [72] M. S. Hybertsen. Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :1514, 1994.
- [73] J. Valenta, R. Juhasz, and J. Linnros. Photoluminescence spectroscopy of single silicon quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, 80 :1070, 2002.
- [74] I. Mihalcescu. *Analyse temporelle des mécanismes de luminescence du silicium poreux*. PhD thesis, université Joseph Fourier, Grenoble, France, 1994.
- [75] D. Amans, O. Guillois, G. Ledoux, D. Porterat, and C. Reynaud. Influence of light intensity on the photoluminescence of silicon nanostructures. *J. Appl. Phys.*, 91 :5334, 2002.
- [76] I.M. Chang, S.C. Pan, and Y.F. Chen. *Phys. Rev. B*, 48 :8747, 1993.
- [77] M. E. Kompan and I. Yu. Shabanov. Investigation of fatigue relaxation of luminescence in porous silicon by time-resolved spectroscopy. *Phys. Solid State*, 39 :1030, 1997.
- [78] S. Takeoka, M. Fujii, and S. Hayashi. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime. *Phys. Rev. B*, 62 :16820, 2000.
- [79] E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 1985.
- [80] D. E. Aspnes and A. A. Studna. Dielectric functions and optical parameters of si, ge, gap, gaas, gasb, inp, inas, and insb from 1.5 to 6.0 ev. *Phys. Rev. B*, 27 :985, 1983.
- [81] D. E. Aspnes, A. A. Studna, and E. Kinsborn. Dielectric properties of heavily doped crystalline and amorphous silicon from 1.5 to 6.0 ev. *Phys. Rev. B*, 29 :768, 1984.
- [82] A. K. Muller. *Phys. Status Solidi*, 27 :723, 1969.
- [83] Y. Robach, A. Gagnaire, J. Joseph, E. Bergignat, and G. Hollinger. Optical properties of native oxides on inp. *Electronics and Optics*, 162 :81, 1988.

- [84] G. E. Jellison, M. F. Chisholm, and S. M. Gorbatkin. Optical functions of chemical vapor deposited thin-film silicon determined by spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.*, 62 :3348, 1993.
- [85] T. Lohner, M. Fried, P. Petrik, O. Polgár, J. Gyulai, and W. Lehnert. Ellipsometric characterization of oxidized porous silicon layer structures. *Mat. Sci. and Engineering B*, 69-70 :182, 2000.
- [86] M. Fried, H. Wormeester, E. Zoethout, T. Lohner, O. Polgár, and I. Bársony. In situ spectroscopic ellipsometric investigation of vacuum annealed and oxidized porous silicon layers. *Thin Solid Films*, 313-314 :459, 1998.
- [87] H. Krzyżanowska, M. Kulik, and J. Żuk. Ellipsometric study of refractive index anisotropy in porous silicon. *J. Luminescence*, 80 :183, 1998.
- [88] F. De Filippo, C. De Lisio, P. Maddalena, G. Léron del, T. Yao, and C. Altucci. Determination of the dielectric function of porous silicon by high-order laser-harmonic radiation. *Appl. Phys. A*, 73 :737, 2001.
- [89] B. Masenelli. *Elaboration et caractérisation de microcavités optiques à base de semiconducteurs organiques*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, Lyon, France, 1999.
- [90] T. Tsutsui and K. Yamamoto. Evaluation of true power luminous efficiency from experimental luminance values. *Jpa. J. Appl. Phys.*, 38 :2799, 1999.
- [91] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon Press, 1970.
- [92] J. D. Livingston. *Electronic properties of engineering materials*. John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [93] L. Berthelot. *Réalisation et caractérisation de composants luminescents à base de semiconducteurs organiques : Diodes à hétérojonction PVK/Alq₃, Diodes hybrides GaN/Organique*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, Lyon, France, 1999.
- [94] P. E. Burrows and S. R. Forrest. Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum deposited organic light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 64 :2285, 1994.
- [95] M. Matsumura, T. Akai, M. Saito, and T. Kimura. Height of the energy barrier existing between cathodes and hydroxyquinoline-aluminum complex of organic electroluminescence devices. *J. Appl. Phys.*, 79 :264, 1996.
- [96] M. Berggren, A. Dodabalapur, and R. E. Slusher. Stimulated emission and lasing in dye-doped organic thin films with forster transfer. *Appl. Phys. Lett.*, 71 :2230, 1997.

- [97] N.C. Greenham, R.H Friend, and D.D.C. Bradley. Angular dependence of the emission from a conjugated polymer light-emitting diode : implications for efficiency calculations. *Adv. Mater.*, 6 :491, 1994.
- [98] J. A. E. Wasey, A. Safonov, I. D. W. Samuel, and W. L. Barnes. Effects of dipole orientation and birefringence on the optical emission from thin films. *OC*, 183 :109, 2000.
- [99] A. Rahmani and F. de Formel. *Emission photonique en espace confiné*. Eyrolles, 2000.
- [100] H. Rigneault and S. Monneret. Modal analysis of spontaneous emission in planar microcavity. *Phys. Rev. A*, 54 :2356, 1996.
- [101] H. Rigneault, C. Amra, C. Begon, M. Cathelinaud, and C. Picard. Light emission from sources located within metallodielectric planar microcavities. *Applied Optics*, 38 :3602, 1999.
- [102] H. Rigneault, C. Amra, S. Robert C. Begon, F. Lamarque, B. Jacquier, P. Moretti, A. M. Jurdyc, and A. Belarouci. Spontaneous emission into planar multi-dielectric microcavities : Theoretical and experimental analysis of rare earth ion radiations. *Optical Mater.*, 11 :167, 1999.
- [103] A. Belarouci, F. Menchini, H. Rigneault, B. Jacquier, R. M. Montereali, F. Somma, and P. Moretti. Spontaneous emission properties of color centers based optical microcavities. *Optics Communications*, 189 :281, 2001.
- [104] I. Robert. *Les microdisques en semiconducteurs et à miroirs métalliques pour le contrôle de l'émission spontanée*. PhD thesis, Université Paris IV et Ecole Nationale Supérieure des Télécommunications, Paris, France, 1999.
- [105] P. Selényi. Wide-angle interferences and the nature of the elementary light sources. *Phys. Rev.*, 56 :477, 1939.
- [106] K. H. Drexhage. Influence of a dielectrique interface on fluorescence decay time. *J. Luminescence*, 1-2 :693, 1970.
- [107] E. M. Purcell. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Phys. Rev.*, 69 :681, 1946.
- [108] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique*. Hermann, 1973.
- [109] R. J. Ram, D. I. Babić, R. A. York, and J. E. Bowers. Spontaneous emission in microcavities with distributed mirrors. *IEEE J. Quantum Electron.*, 31 :399, 1995.
- [110] D. I. Babić and S. W. Corzine. Analytic expressions for the reflection delay, penetration depth, and absorptance of quarter-wave dielectric mirrors. *IEEE J. Quantum Electron.*, 28 :514, 1992.

- [111] V. Pellegrini, A. Tredicucci, C. Mazzoleni, and L. Pavesi. Enhanced optical properties in silicon microcavities. *Phys. Rev. B*, 52 :328, 1995.
- [112] M. Cazzanelli and L. Pavesi. Time-resolved photoluminescence of all-porous-silicon microcavities. *Phys. Rev. B*, 23 :264, 1997.
- [113] L. Pavesi and B. Dubos. Random porous silicon multilayers : application to distributed bragg reflectors and interferential fabry-perot filters. *Semicond. Sci. Technol.*, 12 :570, 1997.
- [114] M. Cazzanelli, C. Vinegoni, and L. Pavesi. Temperature dependence of the photoluminescence of all-porous-silicon optical microcavities. *J. Appl. Phys.*, 85 :1760, 1999.
- [115] S. Setzu, P. Solsona, S. Létant, R. Romestain, and J.C. Vial. Microcavity effect on dye impregnated porous silicon samples. *Eur. Phys. J. AP*, 7 :59, 1999.
- [116] S. Chan and P. Fauchet. Silicon microcavity light emitting devices. *Optical Mater.*, 17 :31, 2001.
- [117] S. Fan, P. R. Villeneuve, and J. D. Joannopoulos and E. F. Schubert. High extraction efficiency of spontaneous emission from slabs of photonic crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :3294, 1997.
- [118] M. Meier, A. Mekis, A. Dodabalapur, A. Timko, R. E. Slusher, J. D. Joannopoulos, and O. Nalamasu. Laser action from two-dimensional distributed feedback in photonic crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 74 :7, 1999.
- [119] A. Mekis, M. Meier, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, and J. D. Joannopoulos. Lasing mechanism in two-dimensional photonic crystals lasers. *Appl. Phys. A*, 69 :111, 1999.
- [120] S. G. Johnson, S. Fan, P. R. Villeneuve, and J. D. Joannopoulos. Guided modes in photonic crystals slabs. *Phys. Rev. B*, 60 :5751, 1999.
- [121] S. G. Johnson, P. R. Villeneuve, S. Fan, and J. D. Joannopoulos. Linear waveguides in photonic-crystals slabs. *Phys. Rev. B*, 62 :8212, 2000.

Annexes

Annexe A

Spectroscopie : polarisation des sources.

On reporte dans cette partie la mesure de la distribution de polarisation des ondes planes composant le faisceau du spectromètre de réflexion et de transmission "Cary 5G UV-Vis-Nir spectrophotometer" de la marque Varian.

Les coefficients de transmission et de réflexion d'un empilement de couche mince dépendent de la polarisation de l'onde incidente lorsque :

- Les indices des matériaux sont anisotropes (bi-réfringent par exemple).
- L'incidence de l'onde est différente de la normale à la surface.

On considère nos couches d'indice isotrope. Mais nous avons réalisé des mesures de transmissions paramétrées en angles d'incidences. L'axe de rotation des échantillons et l'axe du faisceau définissent la base de directions de polarisations. Les deux directions correspondent aux polarisations transverse électrique (TE ou s) et transverse magnétique (TM ou p). Le schéma dans la figure Fig. A.1 montre le montage ainsi que la base s/p .

Dans un cas idéal, le faisceau du spectromètre est non polarisé avec une probabilité équivalente pour toutes les polarisations. C'est le cas de la lumière naturelle. Si on polarise linéairement ce faisceau selon une direction arbitraire (avec un polariseur), l'intensité du faisceau polarisé est équivalente quelle que soit la direction choisie. Dans le cas réel, le faisceau est non polarisé mais toutes les polarisations n'ont pas une probabilité équivalente. On note $\alpha_s(\lambda)$ (respectivement $\alpha_p(\lambda)$) le rapport entre l'intensité du faisceau linéairement polarisé selon la directions TE (respectivement TM) et l'intensité du faisceau non polarisé. Ces deux paramètres caractérisent la distribution de polarisation des ondes planes composant le faisceau. Les coefficients de transmission

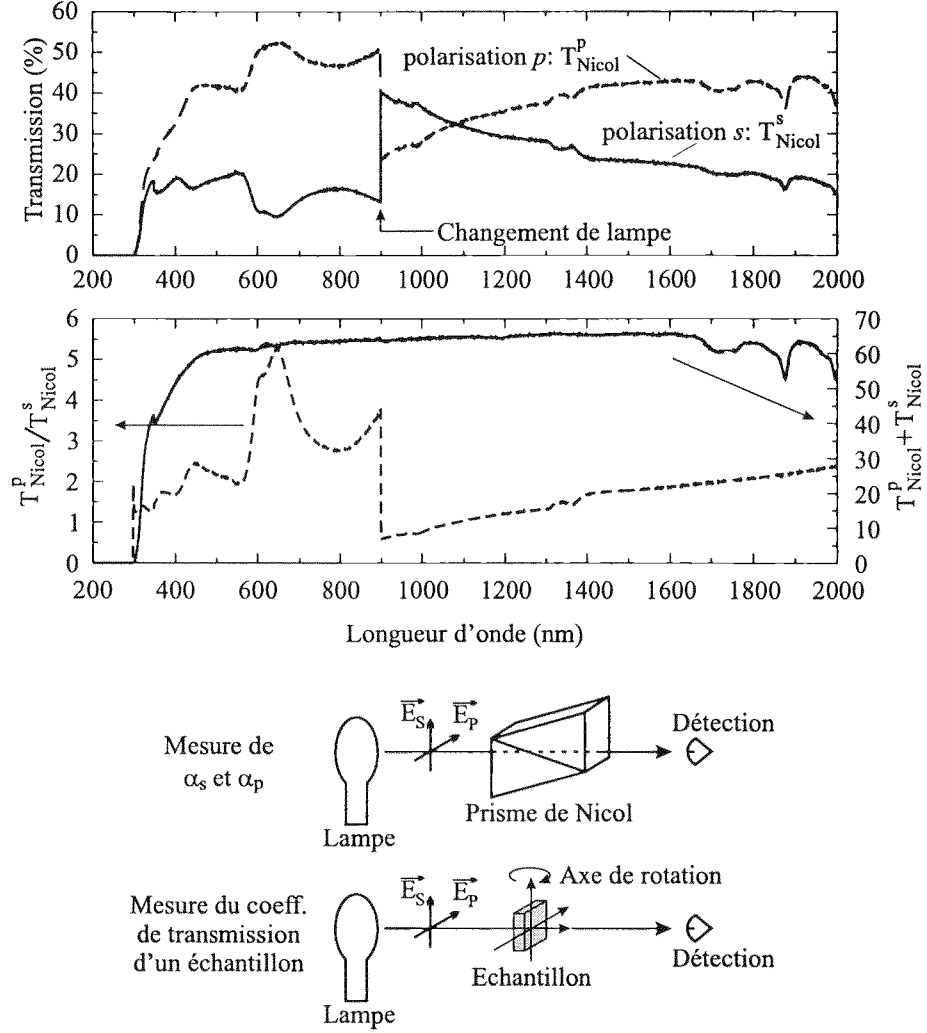


FIG. A.1 – La figure du haut montre en trait continu et en trait pointillé les intensités transmises T_{Nicol}^s et T_{Nicol}^p par le prisme de Nicol pour les positions s et p . Figure du milieu, en trait continu on montre la somme $T_{\text{Nicol}}^p + T_{\text{Nicol}}^s$ et en trait discontinu on montre le rapport. Les coefficients α_p et α_s valent respectivement $\frac{T_{\text{Nicol}}^p}{T_{\text{Nicol}}^p + T_{\text{Nicol}}^s}$ et $\frac{T_{\text{Nicol}}^s}{T_{\text{Nicol}}^p + T_{\text{Nicol}}^s}$. Les figures du bas présentent les schémas des montages.

et de réflexion d'un échantillon valent pour ce faisceau :

$$T(\lambda, \theta) = \alpha_s(\lambda)T_s(\lambda, \theta) + \alpha_p(\lambda)T_p(\lambda, \theta) \quad (\text{A.1})$$

$$R(\lambda, \theta) = \alpha_s(\lambda)R_s(\lambda, \theta) + \alpha_p(\lambda)R_p(\lambda, \theta) \quad (\text{A.2})$$

avec λ la longueur d'onde, θ l'angle d'incidence par rapport à la normale à l'échantillon. T_s , T_p , R_s et R_p sont les coefficients de transmission et de réflexion théoriques pour des ondes polarisées s et p .

Afin de pouvoir comparer nos résultats d'expériences à la théorie, on a mesuré les coefficients $\alpha_s(\lambda)$ et $\alpha_p(\lambda)$ caractérisant le faisceau du spectromètre. Pour cela, on mesure avec le spectromètre la transmission d'un prisme de Nicol successivement orienté de façon à polariser linéairement le faisceau selon les directions TE et TM. La Fig. A.1 présente le résultat des mesures. Dans la figure du haut, on montre les deux coefficients de transmission. Tant que la somme de ces deux coefficients est constante (courbe noir, figure du milieu) il n'y a pas de perte par absorption dans le prisme de Nicol. On en déduit que les mesures sont fiables au dessus de 350 nm. En dessous de cette longueur d'onde, il y a trop d'absorption et l'intensité transmise est faible. La courbe en pointillé montre le rapport $\frac{\alpha_p(\lambda)}{\alpha_s(\lambda)}$. La rupture de pente à 900 nm correspond au changement de lampe de la source du spectromètre. Dans la zone du visible, la polarisation p est globalement trois fois plus importante que la polarisation s .

Annexe B

Modèle de Tauc-Lorentz

B.1 Un oscillateur

Pour une seule une énergie de transition [49] (un oscillateur), la constante diélectrique $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ donnée par le modèle de Tauc-Lorentz s'écrit :

$$\epsilon_2(E) = \begin{cases} \epsilon_2^{\text{TLocsi}}(A, C, E_0, E_g)(E) & \text{si } E > E_g \\ 0 & \text{si } E \leq E_g \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

avec

$$\epsilon_2^{\text{TLocsi}}(A, C, E_0, E_g)(E) = \frac{1}{E} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \quad (\text{B.2})$$

et

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_1(\infty) + \epsilon_1^{\text{TLocsi}}(A, C, E_0, E_g)(E) \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} &= \epsilon_1(\infty) + \frac{AC}{\pi\zeta^4} \frac{a_{\ln}}{2\alpha E_0} \ln \left(\frac{E_0^2 + E_g^2 + \alpha E_g}{E_0^2 + E_g^2 - \alpha E_g} \right) \\ &\quad - \frac{A}{\pi\zeta^4} \frac{a_{\text{atan}}}{E_0} \left[\pi - \text{atan} \left(\frac{2E_g + \alpha}{C} \right) + \text{atan} \left(\frac{-2E_g + \alpha}{C} \right) \right] \\ &\quad + 2 \frac{AE_0}{\pi\zeta^4 \alpha} E_g (E^2 - \gamma^2) \left[\pi + 2 \text{atan} \left(2 \frac{\gamma^2 - E_g^2}{\alpha C} \right) \right] \\ &\quad - \frac{AE_0C}{\pi\zeta^4} \frac{E^2 - E_g^2}{E} \ln \left(\frac{|E - E_g|}{E + E_g} \right) \\ &\quad + 2 \frac{AE_0C}{\pi\zeta^4} E_g \ln \left[\frac{|E - E_g|(E + E_g)}{\sqrt{(E_0^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 C^2}} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

avec

$$a_{ln} = (E_g^2 - E_0^2)E^2 + E_g^2 C^2 - E_0^2(E_0^2 + 3E_g^2) \quad (\text{B.5})$$

$$a_{atan} = (E^2 - E_0^2)(E_0^2 + E_g^2) + E_g^2 C^2 \quad (\text{B.6})$$

$$\zeta^4 = (E^2 - \gamma^2)^2 + \frac{\alpha^2 C^2}{4} \quad (\text{B.7})$$

$$\alpha = \sqrt{4E_0^2 - C^2} \quad (\text{B.8})$$

$$\gamma = \sqrt{E_0^2 - C^2/2} \quad (\text{B.9})$$

Les paramètres indépendants sont la valeur asymptotique $\epsilon_1(\infty)$ de ϵ_1 , l'énergie du gap E_g , l'amortissement C de l'oscillateur, l'amplitude A de l'oscillateur et l'énergie de transition E_0 . **Le nombre de paramètres indépendants est donc de 5.**

B.2 Plusieurs oscillateurs

Pour un ensemble M d'énergies de transition $(E_m)_{m \in [1, M]}$ représentées par M oscillateurs indépendants de Lorentz caractérisés par leur amplitude A_m et leur amortissement C_m respectifs, le modèle de Tauc-Lorentz s'écrit :

$$\epsilon_2(E) = \begin{cases} \sum_{m=1}^M \epsilon_2^{\text{TLOsci}}(A_m, C_m, E_m, E_g)(E) & \text{si } E > E_g \\ 0 & \text{si } E \leq E_g \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

et

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_1(\infty) + \sum_{m=1}^M \epsilon_1^{\text{TLOsci}}(A_m, C_m, E_m, E_g)(E) \quad (\text{B.11})$$

Les paramètres indépendants sont la valeur asymptotique $\epsilon_1(\infty)$ de ϵ_1 , l'énergie du gap E_g , les amortissements C_m des oscillateurs, les amplitudes A_m des oscillateurs et les énergies de transition E_m . **Le nombre de paramètres indépendants est donc de $3M+2$.**

Annexe C

Mesure

C.1 Intensité mesurée et distribution angulaire

Considérons un petit élément de surface ∂S , centré en un point P, d'un matériau émetteur plan de surface S_e . On présuppose la couche d'émetteur sans épaisseur. Considérons un détecteur plan de dimension infinie. Les normales à la surface de ∂S et au détecteur forment un angle θ que l'on nommera angle de détection. La distance r entre l'élément d'émetteur ∂S centré en P et le détecteur est définie par la distance PP'. P' étant le projeté de P dans le plan du détecteur. La quantité d'énergie ∂F émise par l'élément de surface ∂S , par unité de temps, dans un angle solide $\partial\Omega$ autour de la direction θ vaut :

$$\partial F = B f(\theta) \partial S \partial\Omega \quad (\text{C.1})$$

B est nommé brillance (*photometric brightness* en anglais) associé à un l'élément de surface ∂S au point P. L'unité de B est $[\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{sr}^{-1}]$. Un émetteur est isotrope si B est indépendant de θ . $f(\theta)$ traduit une dépendance angulaire de ∂F à définir. Born & Wolf [91] définit l'intensité émise dans la direction θ par la surface plane S_e :

$$I(\theta) = \int_{S_e} \frac{\partial F}{\partial\Omega} \quad (\text{C.2})$$

Born & Wolf postule que $f(\theta) = \cos(\theta)$. L'argument présenté pour ce choix est que l'intensité émise par un élément de surface ∂S selon une direction θ doit être proportionnelle à la projection de ∂S dans le plan perpendiculaire à la direction, soit $\partial S \cos(\theta)$. Born & Wolf écrivent que $\partial S \cos(\theta)$ est la quantité *physiquement significative* (*sic*). En fait, cette supposition permet

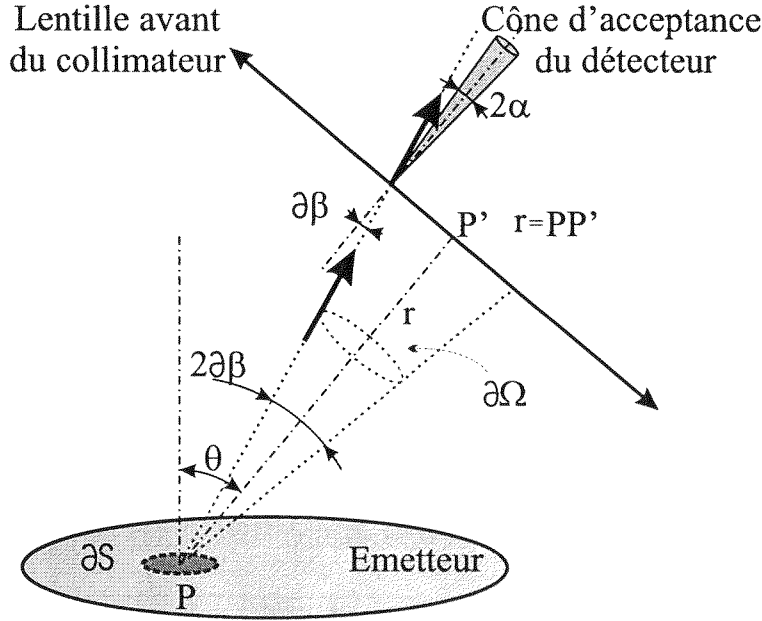


FIG. C.1 – Émission d'une couche d'épaisseur nulle.

de retrouver la loi empirique de Lambert. C'est un loi macroscopique. Elle est dérivée de Equ. C.2 et Equ. C.1 pour un émetteur isotrope :

$$I(\theta) = I_0 \cos(\theta) \quad \text{avec} \quad I_0 = \int_{S_e} B dS \quad (\text{C.3})$$

I n'est toutefois pas une grandeur "réaliste" dans le sens où elle n'est pas directement observable. En effet, elle suppose de pouvoir disposer d'un détecteur infiniment directif. Nous allons définir quelles sont les contraintes expérimentales pour pouvoir décider du caractère Lambertien d'un matériau. On veut donc pouvoir estimer $f(\theta)$. Le détecteur présente un cône d'acceptance d'angle à son sommet égal à 2α . L'angle d'acceptance traduit que tout faisceau arrivant avec un angle supérieur à α par rapport à la normale à la surface du détecteur n'est pas perçu par celui-ci. Or l'angle solide $\partial\Omega$ est entièrement défini par son angle au sommet $2\partial\beta$. Tout faisceau contenu dans $\delta\Omega$ se propage avec un angle maximal égal à $\partial\beta$. Par définition, le détecteur collectera donc toute l'énergie contenue dans un angle solide Ω_α issu de ∂S et définie par un angle au sommet de 2α . La quantité d'énergie dF_c collectée pour un élément émetteur dS , par unité de temps, intégré sur l'émission dans tous l'espace :

$$dF_c(\theta) = dS \int_{-\alpha}^{+\alpha} B(\theta + \beta) f(\theta + \beta) g(\beta) d\beta \quad (\text{C.4})$$

$$= dS \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{B(\theta + \beta)}_{= B \text{ cst}} \underbrace{f(\theta + \beta)\zeta_\alpha(\beta)}_2 \underbrace{g(\beta)\zeta_\alpha(\beta)}_3 d\beta \quad (\text{C.5})$$

avec

$$\zeta_\alpha(\beta) = \begin{cases} 1 & \text{pour } \beta \in [-\alpha, \alpha] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{C.6})$$

$$\Omega_\alpha = \int_{-\alpha}^{+\alpha} g(\beta) d\beta \quad (\text{C.7})$$

On considérera le cas d'un matériau isotrope au sens de Borm & Wolf, B indépendant de l'orientation. Pour un angle α suffisamment petit, on peut séparer dans l'intégrale de convolution Equ.C.5 les termes 2 et 3. Ω_α correspond à l'intégrale de 3 (Equ. C.7). Ω_α est indépendant de la distance r de la source dS à l'émetteur puisque le détecteur est considéré infini. Ω_α est uniquement dépendant du cône d'acceptance du détecteur, et ceci indépendamment de l'angle de détection. L'intégrale de 2 est une intégrale de Dirac si α tend vers 0. On nomme $f_\alpha(\theta)$ l'intégrale de 2. Pour α petit, $f_\alpha(\theta)$ sera proportionnel à $f(\theta)$ au premier ordre. On peut calculer que pour les cas $f(\theta) = \cos(\theta)$ (Lambert) et $f(\theta)$ constant, $\frac{f_\alpha(\theta)}{f_\alpha(0)} = \frac{f(\theta)}{f(0)}$. On déduit de Equ. C.5 et de la discussion précédente que :

$$I(\theta) = \int_{S_e} dF = \underbrace{f_\alpha(\theta)}_{\propto f(\theta)} \Omega_\alpha \underbrace{\int_{S_e} B dS}_{I_0} \quad (\text{C.8})$$

I est l'intensité perçu par notre détecteur. Ω_α est indépendant de la distance r , donc de la position P de l'élément dS sur la surface S_e de l'émetteur. On peut donc sortir Ω_α de sous l'intégrale. Ce résultat est important car il montre que si on dispose d'un détecteur de surface infini, ou d'un détecteur assimilable, l'évolution de l'intensité I avec l'angle de détection θ revient à faire une estimation de $f(\theta)$ et ceci indépendamment de tous problèmes géométriques liés au bâti de détection (évolution de r avec θ par exemple).

C.2 Capteur de surface infinie

On donne dans cette partie les conditions à remplir pour être dans l'approximation du détecteur de surface infini. Les notations utilisées sont reportées dans la Fig. C.2. C est le centre du détecteur. O est le centre de l'émetteur d'extension L_e . On raisonne ici pour un émetteur 1D. Ce qui

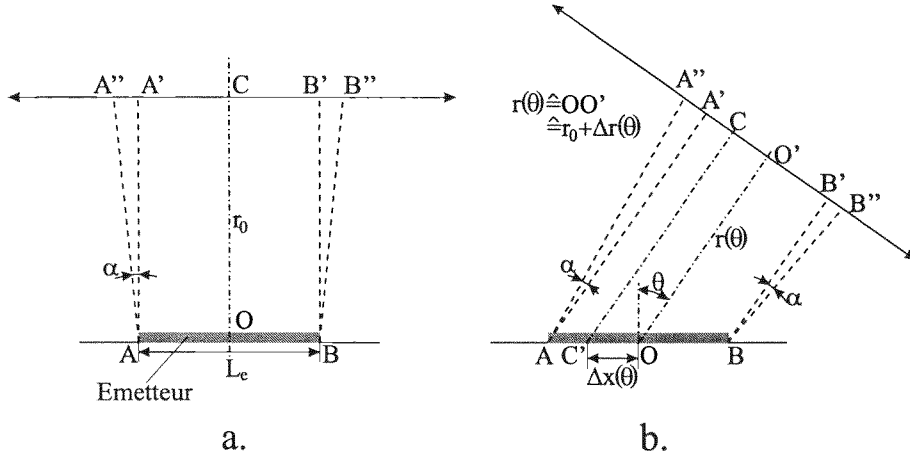


FIG. C.2 – Plan de l'émetteur et plan de détection.

revient à raisonner dans l'ensemble des plans parallèles au plan d'observation (P_{obs}) défini dans la partie décrivant le bâti de photoluminescence. $r(\theta)$ est la distance séparant O et O'. O' étant le projeté de O sur le plan du détecteur. A incidence normale, on considère que O et C sont alignés, donc $r_0 = r(0) = OO'$. r_0 correspond à la distance moyenne entre émetteur et le détecteur. $\Delta r(\theta)$ défini par $\Delta r(\theta) = r_0 - r(\theta)$ correspond à l'incertitude sur la distance moyenne r_0 en fonction de l'angle de détection. C' est pris tel que C soit le projeté de C' sur le plan du détecteur. On nomme Δx la distance C'O. Δx correspond à l'incertitude avec l'angle de détection sur le point central visé. α est toujours le demi angle au sommet du cône d'acceptance du détecteur. A'' et B'' sont définis par $\widehat{A''AA'} = \alpha = \widehat{B''BB'}$. Si on nomme L_d l'extension du détecteur, pour que le détecteur soit considéré d'extension infini, il faut que L_d soit supérieur à CB'' et CA''. Ces deux conditions se traduisent par :

$$\frac{L_d}{2} \geq (\pm \Delta x + \frac{L_e}{2}) \cos(\theta) + (r(\theta) \pm \frac{L_e}{2} \sin(\theta)) \tan(\alpha) \quad (C.9)$$

C.3 Montage Fibre optique+collimateur

La collection de l'expérience de PL présenté au § 4.1 est réalisée avec un montage "Fibre optique+collimateur". On contrôle dans ce paragraphe que le montage peut être assimilé à un détecteur de surface infini. Il suffit pour cela de vérifier que les dimensions du système respectent bien l'équation C.9. Dans notre montage, la lentille L3 définit le plan de détection (voir Fig. 4.2). Les dimensions du système sont :

- dimension de la lentille L3 (détection) : $L_d=24$ mm.
- dimension maximum des échantillons : $L_e=10$ mm.
- imprécision latérale sur l'alignement détection/échantillon : $\Delta x=2$ mm.
- distance plan du détecteur (L3)/échantillon : $r_0=25$ mm.
- imprécision sur r_0 : $\Delta r=2$ mm.
- demi-angle du cône d'acceptance du détecteur : $\alpha=1,7$ degré.

Pour respecter C.9, il faut :

- à incidence normale, $\theta=0$ degré, $L_d \gg 15,6$ mm
- à l'angle de détection maximum accessible, $\theta_{\max}=70$ degré, $L_d \gg 6.7$ mm

On peut donc considérer que nous sommes dans le cas d'un plan de détection de dimension infinie. Les erreurs ou imprécisions géométriques (Δx , Δr) ne biaisent pas la mesure de l'intensité intégrée de photoluminescence en fonction de l'angle d'observation.