

Université de Montréal

Structures photoniques à base de nanocristaux de silicium

Par
Alexandre Bibeau-Delisle
Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maître Ès Sciences (M.Sc.)
en physique

Décembre 2010

© Alexandre Bibeau-Delisle, 2010

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé:

Structures photoniques à base de nanocristaux de silicium

Présenté par:

Alexandre Bibeau-Delisle

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Richard Leonelli, président-rapporteur
François Schiettekatte, directeur de recherche
Luc Stafford, membre du jury

Résumé

Il y a des indications que les nanocristaux de silicium (nc-Si) présentent un gain optique qui est potentiellement assez grand pour permettre l'amplification optique dans la gamme de longueurs d'ondes où une photoluminescence (PL) intense est mesurée (600-1000 nm). Afin de fabriquer des cavités optiques, nous avons implantés des morceaux de silice fondue avec des ions de Si pour former une couche de nc-Si d'une épaisseur d'environ 1 μm . Le Si a été implanté à quatre énergies comprises entre 1 MeV et 1,9 MeV de manière à obtenir une concentration atomique de Si en excès variant entre 25% et 30%. Les pièces ont été flanquées de miroirs diélectriques composés de filtres interférentiels multicouches. Sur une plage de longueurs d'ondes d'environ 200 nm de large, un filtre réfléchit près de 100%, alors que l'autre a une réflexion moyenne d'environ 90%. Nous avons mesuré et comparé les spectres de PL de trois échantillons: le premier sans miroir, le second avec des filtres réfléchissant autour de 765 nm (entre 700 nm et 830 nm), et la troisième avec des filtres agissant autour de 875 nm (entre 810 nm et 940 nm). Lorsque les échantillons sont excités avec un laser pulsé à 390 nm, des mesures de photoluminescence résolue dans le temps (PLT) révèlent des taux de décroissance plus rapides en présence de miroirs dans le domaine de longueurs d'onde où ceux-ci agissent comparé aux échantillons sans miroirs. Aussi, l'intensité PL en fonction de la fluence d'excitation montre une augmentation plus rapide de la présence de miroirs, même si celle-ci reste sous-linéaire. Nous concluons que de l'émission stimulée pourrait être présente dans la cavité optique, mais sans dominer les autres mécanismes d'émission et de pertes.

Mots-clés: nanocristaux, silicium, photoluminescence, émission stimulée

Abstract

There are indications that silicon nanocrystals (nc-Si) exhibit an optical gain that is potentially large enough to enable optical amplification in the wavelength range where intense photoluminescence (PL) is measured (600-1000 nm). We fabricated optical cavities on fused silica pieces ion-implanted with Si in order to form a nc-Si layer with a thickness of about 1 μm . Si was implanted at four energies between 1 MeV and 1.9 MeV to obtain an excess atomic concentration varying between 25% and 30%. The pieces were sandwiched between dielectric mirrors consisting of multilayer interference filters. Over a wavelength range of about 200 nm wide, one filter reflects nearly 100%, while the other one shows an average reflection of 90%. We measured and compared the PL spectra of three samples: the first one with no mirrors, the second one with filters reflecting around 765 nm (between 700 nm and 830 nm), and the third one with filters acting around 875 nm (between 810 nm and 940 nm). When exciting the samples with a pulsed laser, time-resolved PL measurements exhibited faster decay rates in the wavelength domain where the reflection of the mirrors is maximal compared to samples without mirrors. Also, PL intensity as a function of excitation flux showed a faster increase in the presence of mirrors, although the increase remained sub-linear. From this, we conclude that stimulated emission could be present in the optical cavity, but does not dominate the other emission and loss processes.

Keywords: nanocrystals, silicon, photoluminescence, stimulated emission

Table des matières

Résumé	i
Abstract	ii
Table des matières	iii
Liste des figures	v
Remerciements	ix
Introduction	1
1 Théorie et revue de la littérature	3
1.1 Méthodes de synthèse des nc-Si.....	3
1.1.1 Silicium poreux.....	4
1.1.2 Dépôt par PECVD.....	5
1.1.3 Dépôt par ablation laser.....	6
1.1.4 Les super-réseaux Si/SiO ₂ et SiO/SiO ₂	6
1.1.5 Implantation ionique.....	7
1.2 Germination et croissance.....	9
1.3 Passivation à l'hydrogène.....	12
1.4 Photoluminescence.....	14
1.4.1 Émission par un semi-conducteur à gap indirect.....	14
1.4.2 Modèle du confinement quantique.....	15
1.4.3 Modèle des états d'interface.....	17
1.5 Filtres interférentiels.....	18
1.6 Émission stimulée et saturation.....	21
2 Fabrication et design des échantillons	23
2.1 Synthèse des nanocristaux.....	23
2.2 Filtres optiques.....	25
2.3 Prototypes d'échantillons.....	27
2.4 Échantillons finaux.....	28
3 Mesures de photoluminescence avec excitation continue	30
3.1 Montage expérimental de PL avec excitation continue.....	30
3.2 PL en fonction de l'angle de mesure.....	32
3.3 PL en fonction de la puissance de pompage.....	36

3.4 Comparaison des spectres de photoluminescence.....	41
3.5 Mesures d'absorption.....	44
3.6 Simulation des spectres de photoluminescence.....	46
4 Mesures de photoluminescence avec excitation pulsée.....	50
4.1 Montage expérimental de PL avec excitation pulsée.....	50
4.2 Photoluminescence résolue en temps.....	52
4.3 Dépendance de la PL sur la fluence d'excitation.....	56
Conclusion.....	61
Annexe 1. Composition des filtres interférentiels.....	63
Références.....	64

Liste des figures

- 1.1 Images SEM de silicium poreux généré par la rupture optique dans l'air. En (a) on voit la surface sous le point laser après 10 ruptures. L'agrandissement en (b) montre que la taille des pores varie entre 30 et 150nm [6].....4
- 1.2 Images TEM de super-réseaux Si/SiO₂ avec une distance entre les couche de 4.2 nm en (a), 8.5 nm en (b) et 20 nm en (c). (d) montre un agrandissement de nc-Si en forme de briques. [9].....7
- 1.3 Simulation SRIM [10] de la distribution en profondeur des ions par fluence d'implantation. Ions de Si⁺ à 100 keV implantés dans du SiO₂. Simulation basée sur 10000 ions.....8
- 1.4 Images HRTEM d'une couche de SiO₂ implantée de Si de 100 keV à une fluence de 3×10^{17} Si/cm² et recuit pendant 5 minutes à 1100°C. En (b) la nanoparticule encerclée montre un certain degré de cristallisation. [14].....10
- 1.5 Images HRTEM d'un échantillon implanté de Si à 100 keV à une fluence de 3×10^{17} Si/cm² recuit pendant 15 minutes à 1100°C. (a) montre des nc-Si complètement cristallisés. (b) et (c) montrent des nc-Si en cours de cristallisation. (d) et (e) montrent le début de la coalescence de nc-Si. [14].....11
- 1.6 Spectre de PL en fonction de la température de passivation. Passivation sous atmosphère de 5% d'hydrogène et 95% d'azote. [15].....13
- 1.7 Diagramme de bandes du silicium cristallin massif. Calculé par pseudopotentiel empirique. [17].....14

1.8	1.8 Spectres de PL expérimentaux (pointillé) et théoriques (ligne pleine) calculées à l'aide du modèle de confinement quantique. En (a) pour un diamètre moyen de 5.5nm et une variance de 0.6nm. En (b) pour un diamètre moyen de 4.5nm et une variance de 0.5nm. Les lignes verticales montrent la position des pics pour une variance nulle. Mesures à température de la pièce. [19].....	16
1.9	1.9 Schéma du modèle des états d'interface à trois régions. [11].....	17
1.10	1.10 Schéma d'un filtre interférentiel multichouche. [24].....	18
1.11	1.11 Gain effectif en fonction de la distance parcourue dans le milieu de gain. [26].....	22
2.1	2.1 PL avant et après passivation. Implantations multiples (1-2 MeV). Fluence totale de 7.5×10^{17} ions/cm ² . Excitation à 405 nm.	24
2.2	2.2 Mesures de transmittance des miroirs diélectriques utilisés pour les échantillons avec miroirs centrés à 765 et 875 nm.....	26
2.3	2.3 Schéma des premiers échantillons. Vue sur la tranche du morceau de silice fondue.....	27
2.4	2.4 Échantillon en sandwich. Vue sur la tranche des morceaux de silice fondue.....	28
2.5	2.5 Schéma des échantillons finaux. Vue sur la tranche du morceau de silice fondue.....	29
3.1	3.1 Schéma du montage utilisé pour les mesures de PL en continu. [28].....	31
3.2	3.2 Spectre de photoluminescence en fonction de l'angle de mesure. Échantillon sans miroir. Excitation à 405 nm avec une puissances de 0.5 mW.....	33

3.3	Spectre de photoluminescence en fonction de l'angle de mesure. Échantillon avec miroirs à 765 nm. Excitation à 405 nm avec une puissances de 0.5 mW.....	34
3.4	Spectre de photoluminescence en fonction de l'angle de mesure. Échantillon avec miroirs à 875 nm. Excitation à 405 nm avec une puissances de 0.5 mW.....	35
3.5	Spectre de photoluminescence divisé par la puissance de pompage. Échantillon sans miroir. Excitation à 405 nm. Angle de mesure normal à la surface.....	36
3.6	Spectre de photoluminescence divisé par la puissance de pompage. Échantillon avec miroirs à 765 nm. Excitation à 405 nm. Angle de mesure normal à la surface.....	38
3.7	Spectre de photoluminescence divisé par la puissance de pompage. Échantillon avec miroirs à 875 nm. Excitation à 405 nm. Angle de mesure normal à la surface.....	39
3.8	Intensité PL intégrée en fonction de la puissance de pompage d'excitation pour les trois échantillons. La taille des symboles représente l'erreur estimée entre les deux groupes de données.....	40
3.9	Spectre de photoluminescence des échantillons avec et sans miroir. Excitation à 405 nm avec une puissance de 0.5 mW. Angle de mesure normal à la surface..	41
3.10	(A): PL des échantillons avec miroirs divisée par la PL de l'échantillon sans miroir. Excitation à 405 nm avec une puissance de 0.5 mW. Angle de mesure normal à la surface. (B): Transmittances des miroirs avant et arrière centrés à 765 nm et 875 nm.....	43
3.11	Rapport des transmittances de la zone contenant des nc-Si et de la zone vierge sur l'échantillon sans miroir entre 600 et 975 nm.....	45

3.12	Spectres de PL réels et simulés pour échantillons avec miroirs. Simulations basées sur la PL des nanocristaux, la réflectivité des miroirs et le spectre d'absorption.....	47
3.13	(A): Rapports de PL mesurés et simulés pour les échantillons avec miroirs. (B): Transmittances des miroirs avant et arrière centrés à 765 nm et 875 nm.....	48
4.1	Schéma du montage utilisé pour les mesures avec excitation à impulsions ultra-brèves et PL résolue en temps. [30].....	51
4.2	(A): Intensité PL normalisée en fonction du temps pour les deux échantillons à 785 nm (représentée par la ligne horizontale en (B)). (B): Image en fausses couleurs de $\log(I_{mir}/I_{nc})$. Excitation à 390 nm à une fluence de $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ par impulsion.....	53
4.3	Comparaison de la différence proportionnelle entre la PL mesurée et celle calculée par notre modèle pour l'échantillon avec miroir à 765 nm (en vert) et $\log(I_{nc}/I_{mir})$ à $10\mu\text{s}$ (représenté par la ligne verticale à la figure 4.2 (B)) après excitation pulsée (en rouge). L'intensité PL en mode d'excitation continu pour l'échantillon avec miroirs à 765 nm est superposée comme référence (en bleu).....	55
4.4	PL à 770 nm résolue en temps en fonction de la fluence par impulsion d'excitation pour les échantillons avec miroirs à 765 nm et sans miroir. Excitation à 390 nm avec une durée d'impulsion d'environ 50 fs et un taux de répétition de 1 kHz.....	57
4.5	Intensité PL intégrée en fonction de la fluence par impulsion d'excitation pour les échantillons avec miroirs à 765 nm et sans miroir. La taille des symboles représente l'erreur estimée entre les deux groupes de données.....	59

Remerciements

J'aimerais remercier François Schiettekatte pour la supervision de mon projet de recherche. Tout au long de ma maîtrise et de la rédaction de ce mémoire, son support s'est montré inestimable. Je remercie également Guy Ross pour son aide importante et pour son rôle de leader au sein du groupe de recherche sur les nanocristaux de silicium.

Je remercie Francis Paquin pour son aide essentielle avec la prise des mesures avec excitation pulsée, François Martin et Carlos Silva pour leur aide avec l'interprétation de ces mêmes mesures, Bill Baloukas pour le design et le dépôt des filtres interférentiels, Richard Leonelli et Ghaouti Bentoumi pour leur aide avec les mesures d'absorption, Xavier Perraton-Elorza et Louis Godbout pour leur aide avec les accélérateurs et Jean Soucis et Tom Arial pour les porte-échantillons et les masques d'implantation.

Pour leur contributions substantielles à ma compréhension du domaine, leur aide avec les manipulations et leur support psychologique, j'aimerais remercier mes collègues de l'INRS-ÉMT: David Barba, Dimitri Koshel, Chabha Dahmoune et Alexandre Lacombe; et de l'Université de Montréal: Matthieu Guihard, Martin Chicoine, Pierre Turcotte-Tremblay, Chahineze Harkati et Yonathan Anahory.

Introduction

Traditionnellement utilisée pour les dispositifs reliés aux télécommunications par fibre optique, l'optoélectronique est un domaine dont les applications ne cessent de se multiplier, que l'on pense aux cellules photovoltaïques efficaces, à l'éclairage efficace ou aux détecteurs et outils diagnostiques en tout genre [1]. L'incompatibilité des matériaux utilisés en optoélectronique avec le silicium a cependant rendu leur intégration aux dispositifs microélectroniques difficile, et les deux domaines se sont développés plutôt en parallèle. Par ailleurs, comme la microélectronique s'approche de plus en plus d'une limite physique sur la densité de transistors conventionnels, des solutions utilisant la lumière plutôt que les électrons semblent alléchantes. Comme le silicium est la composante de base de la plupart des circuits intégrés, il est naturel d'essayer de développer des dispositifs optoélectroniques à base de Si. Malheureusement, en vertu de sa bande interdite indirecte, le Si est un mauvais émetteur de lumière. Cependant, plusieurs types de nanostructures de silicium, dont les nanocristaux de silicium, émettent une luminescence importante dans le visible et le proche infra-rouge. Ces nanostructures sont donc des candidats intéressants comme source de lumière pour dispositifs à base de silicium. Étant donné que des mesures sur le gain optique dans les nanocristaux de silicium ont montré que celui-ci pourrait être assez important pour permettre l'amplification optique et peut-être même pour obtenir un effet laser [2,3], nous avons orientés nos recherches vers des cavités photoniques utilisant les nc-Si comme milieu de gain. Ce projet s'inscrit dans une collaboration entre des chercheurs de l'INRS Énergie-Matériaux-Télécommunications et de l'Université de Montréal. Afin de réaliser des structures amplificatrices, deux approches ont été tentées. D'une part, nos partenaires ont effectué des simulations de cavités utilisant

une structure de Bragg gravée dans la couche de nc-Si [4] et un étudiant, Dimitri Koshel, travaille à leur fabrication et analyse. De notre côté, nous avons utilisés des filtres interférentiels multicouches déposés par pulvérisation sur des faces parallèles d'échantillons contenant une couche de nc-Si. Ce sont les résultats de cette approche qui seront décrits dans ce mémoire.

Le premier chapitre de ce mémoire consistera en une revue de la littérature sur les différentes méthodes de fabrication des nc-Si, différentes théories sur l'émission de la photoluminescence (PL) et les facteurs qui influencent celle-ci et résumera la théorie des filtres interférentiels. Au deuxième chapitre nous discuterons les étapes d'élaboration de nos échantillons: l'implantation ionique, les recuits et passivations et le design et le dépôt des filtres interférentiels. Le troisième chapitre sera constitué de la présentation et de l'analyse des résultats de nos mesures de PL et fonction de la puissance de pompage et de l'angle de mesure. Le dernier chapitre sera dédié aux mesures de PL résolue en temps (PLT) et de croissance de l'intensité PL en fonction de la fluence d'excitation en mode pulsé.

1 Théorie et revue de la littérature

La synthèse de nanocristaux de Si est un sujet de recherche pour de nombreuses équipes depuis le début des années 90. Dans la première partie de ce chapitre, nous commencerons par expliquer et comparer les différentes techniques qui permettent d'obtenir des nanostructures de Si. Nous décrirons ensuite le processus de germination et de croissance des nc-Si obtenus par implantation ionique et poursuivrons avec une discussion de la luminescence des nanostructures de Si. La dernière partie de ce chapitre présente brièvement les principes théoriques des filtres interférentiels obtenus par dépôt de couches minces.

1.1 Méthodes de synthèse des nc-Si

On utilise principalement quatre méthodes pour la synthèse de nanostructures de Si pour la photoluminescence. Il s'agit de la synthèse de silicium poreux par gravure électrochimique, de la synthèse de couches de SiO₂ riches en Si par PECVD, ablation laser et implantation ionique. Nous aborderons chacune de ces méthodes en nous attardant particulièrement à la dernière qui est celle que nous avons utilisée.

1.1.1 Silicium poreux

La photoluminescence des nanostructures de silicium a d'abord été observée dans le silicium poreux [5]. Comme il sera expliqué plus loin, malgré la bande interdite indirecte du Si, plusieurs structures nanoscopiques à base de Si émettent une PL intense dans le proche infra-rouge. Étant donnée l'utilité potentiellement gigantesque de dispositifs optoélectroniques basés sur le Si, la découverte de cette PL a lancé une multitude d'études visant à comprendre son fonctionnement et à optimiser ses performances.

Le silicium poreux est généralement obtenu par l'anodisation électrochimique du Si. En faisant varier la composition de l'électrolyte utilisé (typiquement du HF dilué dans de l'éthanol) ainsi que la densité de courant, on peut contrôler le degré de porosité. Il est également possible d'utiliser un laser pulsé pour générer du Si poreux par ablation à basse pression ou en induisant une rupture optique dans une cible de Si à l'air ambiant [6].

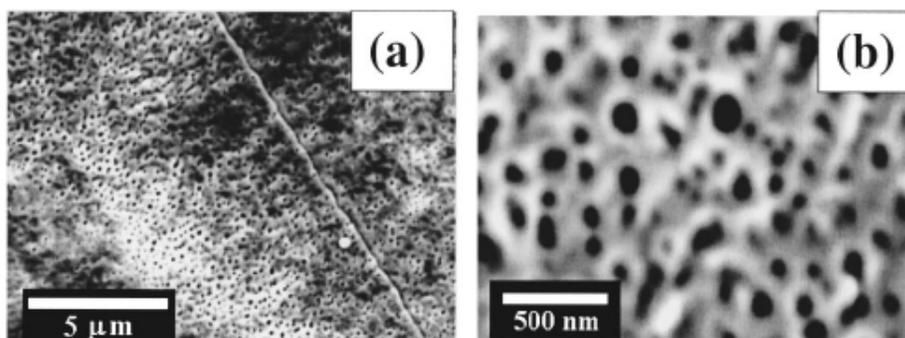


Figure 1.1 Images SEM de silicium poreux généré par la rupture optique dans l'air. En (a) on voit la surface sous le point laser après 10 ruptures. L'agrandissement en (b) montre que la taille des pores varie entre 30 et 150nm [6].

Malheureusement, le Si poreux est très vulnérable à la dégradation. En effet, comme sa structure présente une très grande surface réactive, le contact avec l'air ambiant est suffisant pour l'oxyder rapidement, ce qui diminue grandement l'intensité de l'émission [7].

1.1.2 Dépôt par PECVD

Le dépôt en phase vapeur assistée par plasma, ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est utilisée pour le dépôt de couches minces (de SiO_2 sub-stœchiométrique dans le cas des nc-Si [8]). La technique consiste à injecter des gaz contenant les éléments désirés dans une chambre à vide et à générer un plasma à l'aide de champs électriques RF. Le plasma favorise le dépôt des molécules des gaz sur le substrat (généralement du Si pour les nc-Si) qui doit être chauffé à environ 500°C , ce qui est considérablement plus bas que la température requise pour les procédés CVD classiques (800°C et plus). En contrôlant le rapport des concentrations des gaz contenant du Si (typiquement du SiH_4) et de l'oxygène (typiquement de O_2 ou du N_2O), on détermine la stœchiométrie de la couche déposée. Comme nous le verrons plus loin, l'excès de Si permet la formation des nc-Si lors d'un recuit à haute température. Les nanocristaux ainsi obtenus sont relativement uniformes en taille et en distribution dans la couche.

1.1.3 Dépôt par ablation laser

Le dépôt par ablation laser, ou PLD (pour Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un laser pulsé sur une cible en rotation (du Si dans le cas des nc-Si [9]). Il se forme une plume plasma qui permet de déposer l'élément ou même des particules ablatées sur un substrat placé devant la cible. En utilisant ce procédé avec une cible de Si sous une atmosphère contenant de l'oxygène, les particules s'oxydent et on forme ainsi une couche de SiO_x . Il est également possible de le faire sous une atmosphère non-réactive, ce qui produit une couche poreuse de nanostructures de Si qui est ensuite oxydée lors de l'exposition à l'air libre.

1.1.4 Les super-réseaux Si/SiO₂ et SiO/SiO₂

En utilisant une technique de dépôt par PECVD, évaporation thermique ou pulvérisation, on dépose en alternance des couches minces (de l'ordre de 10 nm) de Si ou de SiO et de SiO₂. Les super-réseaux multi-couches ainsi obtenus contiennent un excès net de Si qui peut conduire à la formation des nanocristaux lors d'un recuit à haute température [10]. Dans certains cas, on obtient des couches de silicium désordonné qui doivent être soumis à un recuit rapide (RTA pour Rapid Thermal Annealing) afin de générer des germes de nanocristaux avant le recuit à haute température. En variant l'épaisseur des couches déposées, on obtient plusieurs tailles et formes de nc-Si. Par exemple, on peut voir à la figure 1.2 qu'avec une épaisseur de couche de SiO de 4.2 nm on obtient des nc-Si sphériques et elliptiques alors qu'avec des épaisseurs de 8.5 et 20 nm les

nanocristaux sont de forme rectangulaire. Pour les couches épaisses de 20 nm, les nc-Si ont tendances à former une structure en briques longues d'environ 60 nm.

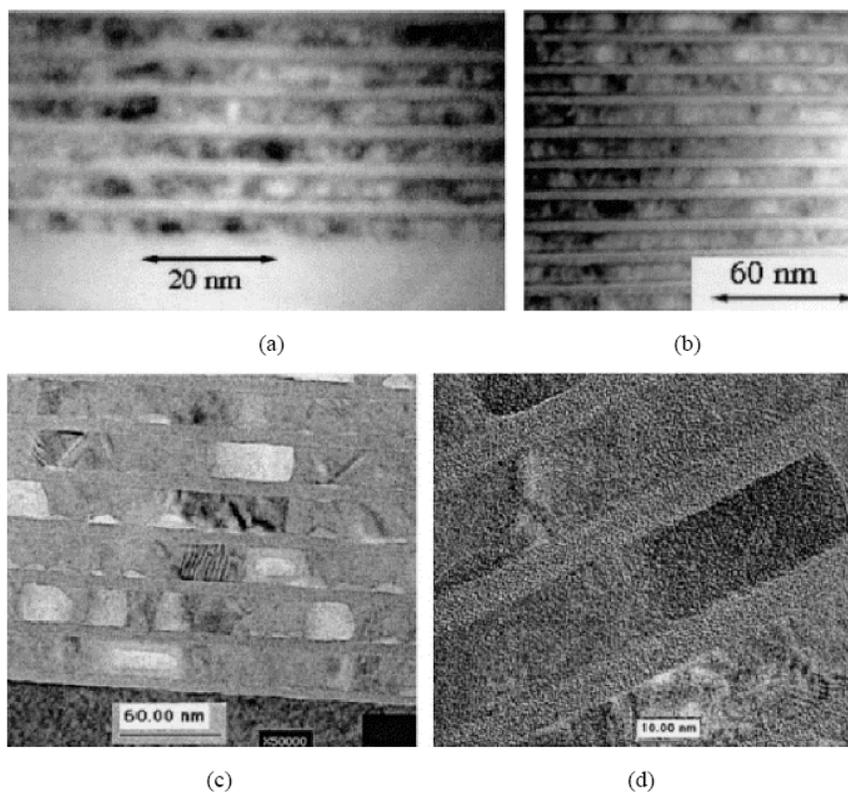


Figure 1.2 Images TEM de super-réseaux Si/SiO₂ avec une distance entre les couche de 4.2 nm en (a), 8.5 nm en (b) et 20 nm en (c). (d) montre un agrandissement de nc-Si en forme de briques. [10]

1.1.5 Implantation ionique

L'implantation ionique permet de modifier un matériau en y introduisant les atomes désirés sans être limité par la solubilité ou la chimie de surface. Les ions sont accélérés jusqu'à l'énergie désirée par une différence de potentiel et sont balayés uniformément sur la cible à l'aide de champs électriques ou magnétiques. La distribution en profondeur des

ions implantés est déterminée par l'énergie d'implantation et le pouvoir d'arrêt dans le matériau cible. On peut voir à la figure 1.3 un exemple de distribution calculée par SRIM [11] de la concentration d'atomes implantés par unité de fluence pour des ions de Si^+ de 100 keV implantés dans de la silice. Comme l'implantation ionique est un processus relativement répandu dans l'industrie des semi-conducteurs, c'est un bon candidat pour la fabrication à grande échelle de dispositifs optoélectroniques basés sur les nc-Si.

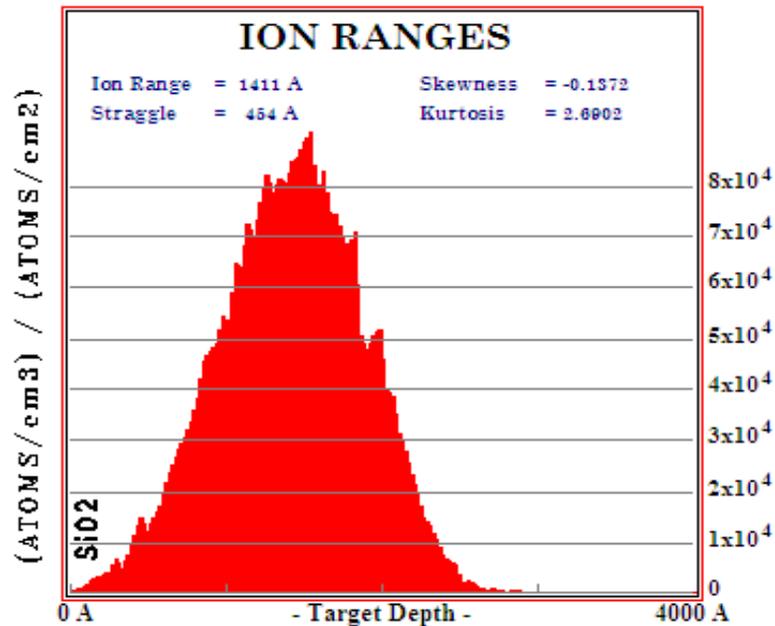


Figure 1.3 Simulation SRIM [11] de la distribution en profondeur des ions par fluence d'implantation. Ions de Si^+ à 100 keV implantés dans du SiO_2 . Simulation basée sur 10000 ions.

Afin de créer un excès de Si, on implante des ions Si^+ dans du SiO_2 (soit une couche de SiO_2 sur un substrat de Si ou un morceau de silice fondue). Étant donnée la grande quantité de Si en excès nécessaire à la formation de nc-Si (de l'ordre de 10^{21} atomes/cm³) [12], il est souhaitable d'obtenir un courant d'implantation élevé. Afin de permettre aux nc-Si de se former, on doit procéder à un recuit à haute température. Les

détails de la formation des nanocristaux lors du recuit seront discutés dans la prochaine section. Étant donné la distribution non uniforme du Si implanté à une seule énergie, les nc-Si ne sont pas distribués de manière uniforme après le recuit. De plus, la taille des nanocristaux varie, les plus gros se retrouvant au maximum de la concentration de Si en excès. Afin d'obtenir un profil d'implantation et donc une couche de nc-Si plus uniforme, on peut avoir recours à des implantations multiples à différentes énergies (voir section 2.1).

1.2 Germination et croissance

Nous avons vu à la section précédente que la plupart des procédés de fabrication de nc-Si nécessitent un recuit à haute température afin de former les nc-Si dans une matrice de SiO₂. Nous nous concentrerons ici sur la dynamique de la formation de nc-Si dans une couche de SiO₂ implantée avec du Si.

L'augmentation de la quantité de Si par l'implantation ionique mène à une sursaturation en Si de la matrice de SiO₂. De plus, la matrice est endommagée par l'énergie déposée et les cascades de collisions produites par les ions implantés. Malgré la sursaturation du milieu, la mobilité des atomes de Si à température de la pièce n'est pas suffisante pour induire la séparation de phase menant à la formation des nc-Si, d'où la nécessité d'avoir recours à un recuit à haute température. Plusieurs études [12-14] montrent qu'un recuit d'une heure à 1100°C sous atmosphère d'azote est optimal pour la formation de nanocristaux qui émettent une PL intense. Lorsque la température dépasse

les 700°C, le Si commence à diffuser dans la matrice de SiO₂. Il se forme alors des germes qui consistent en de petits amas amorphes riches en Si. Lors d'un recuit à 1100°C, ces germes se forment durant les premières 5 minutes du recuit.

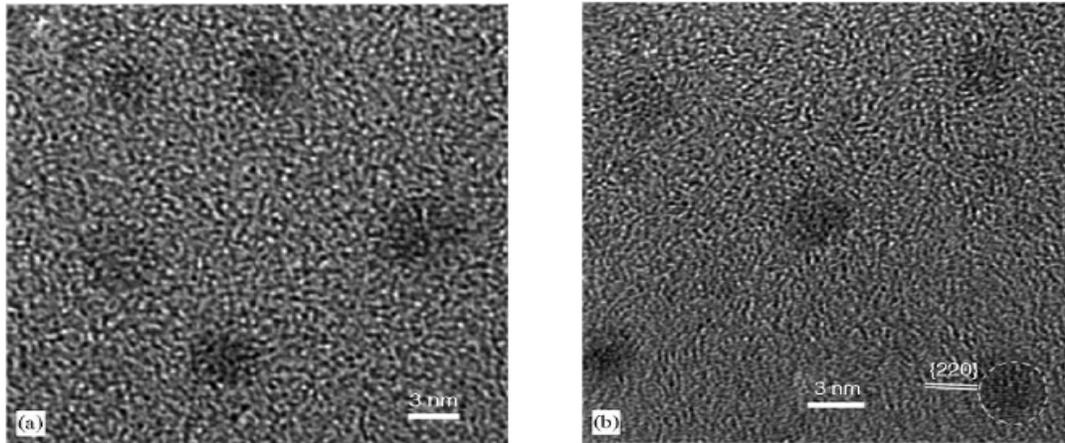


Figure 1.4 Images HRTEM d'une couche de SiO₂ implantée de Si de 100 keV à une fluence de 3×10^{17} Si/cm² et recuit pendant 5 minutes à 1100°C. En (b) la nanoparticule encerclée montre un certain degré de cristallisation. [15]

La figure 1.4 montre les germes formés durant un recuit de 5 minutes à 1100° C suite à une implantation de Si de 100 keV à une fluence de 3×10^{17} Si/cm². On obtient des amas sphériques d'environ 3 nm de diamètre. Presque tous les amas demeurent amorphes, mais environ 1% ont commencé à se cristalliser [15].

La figure 1.5 montre des images HRTEM d'un échantillon implanté de Si à 100 keV à une fluence de 3×10^{17} Si/cm² recuit pendant 15 minutes à 1100°C. On y observe des nanocristaux à différents stages de formation. Une température en haut de 900°C permet aux amas de a-Si de se cristalliser et donc de commencer à former de petits nc-Si. À 1100°C, le processus de cristallisation peut facilement être observé après environ 15

minutes. À ce moment, la plupart des nanocristaux ont entre 3 et 5 nm de diamètre. Lorsque la concentration de Si en excès est élevée et que ces nc-Si s'approchent les uns des autres, on peut observer un phénomène de coalescence. Comme on peut le constater à la figure 1.5 (d) et (e), les petits nanocristaux se combinent afin d'en former des plus gros. Ces gros nc-Si ont souvent des défauts dans leur structure cristalline, puisque les plans des différents petits nanocristaux ne sont pas parfaitement alignés lors de la coalescence. Comme ces défauts peuvent agir en tant que sites de recombinaison non radiative, ils ont tendance à faire diminuer l'efficacité d'émission PL.

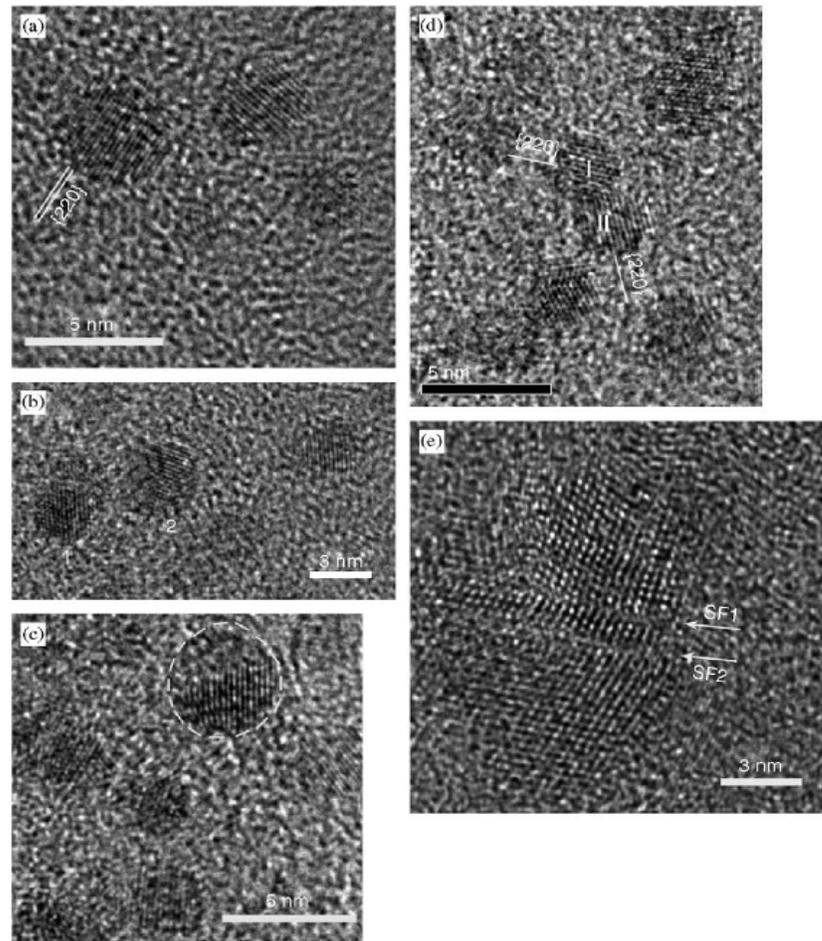


Figure 1.5 Images HRTEM d'un échantillon implanté de Si à 100keV 3×10^{17} Si/cm² recuit pendant 15 minutes à 1100°C. (a) montre des nc-Si complètement cristallisés. (b) et (c) montrent des nc-Si en cours de cristallisation. (d) et (e) montrent le début de la coalescence de nc-Si.[15]

Entre 15 minutes et 1 heure, le processus de coalescence continue et la cristallisation des amas riche en Si se complète. On obtient donc des petits nc-Si d'environ 5 nm de diamètre et des gros nc-Si qui résultent de la combinaison de plusieurs petits nanocristaux. Ayant plus de défauts, les gros nanocristaux sont généralement de moins bon émetteurs et, afin d'optimiser la PL, il faut éviter de faire un recuit trop long qui permet à une trop grande quantité de gros nanocristaux de se former. Ceci n'est pas suffisant afin d'obtenir une PL élevée. En effet, les échantillons qui ont simplement été recuits ne présentent toujours pas une PL très intense. Pour faire augmenter la PL, on doit ensuite procéder à une passivation à l'hydrogène. Ce procédé est décrit à la section suivante.

1.3 Passivation à l'hydrogène

Plusieurs études ont montré qu'une passivation à l'hydrogène à des températures avoisinant 500°C permet d'augmenter l'intensité de la photoluminescence des nc-Si d'environ un facteur 10 [16]. La faiblesse de l'émission avant passivation est attribué à des défauts sous forme de liens pendants dans les nanocristaux ou à leur interface avec le SiO₂. En effet, de tels défauts constituent des sites de recombinaison non-radiative [17]. L'énergie est alors émise sous forme de phonons plutôt que de contribuer à la PL. Lors du processus de passivation, l'hydrogène diffuse dans l'échantillon et s'attache aux liens pendants, empêchant ainsi une bonne partie des ces pertes.

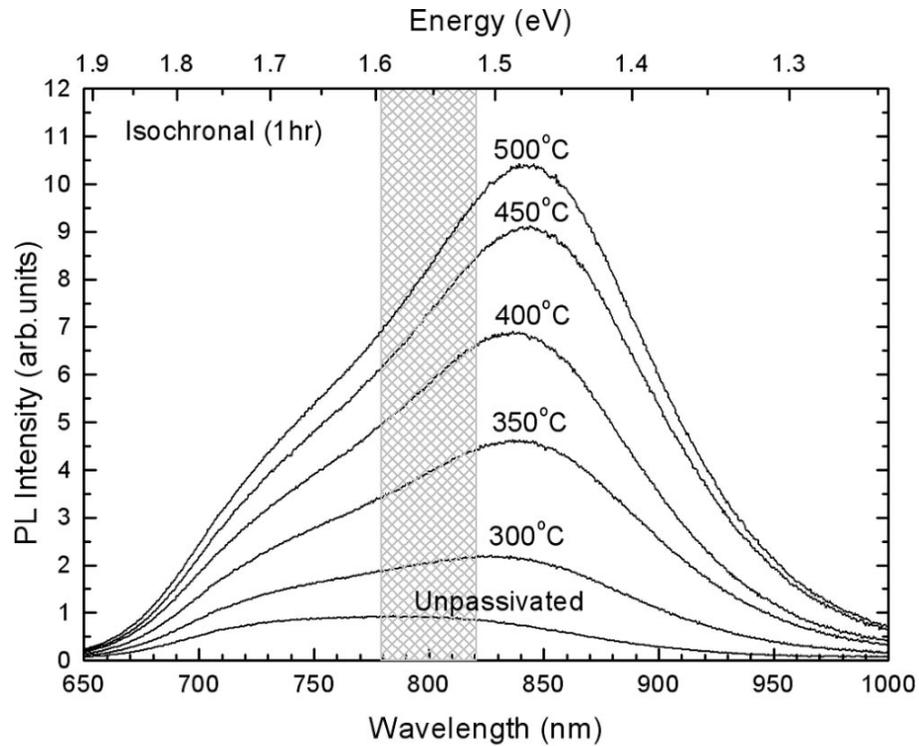


Figure 1.6 Spectre de PL en fonction de la température de passivation. Passivation sous atmosphère de 5% d'hydrogène et 95% d'azote. [16]

Comme on peut le voir à la figure 1.6, l'augmentation de la température de passivation jusqu'à 500°C se traduit en une augmentation drastique de la PL. Au delà de cette température, l'hydrogène diffuse hors de l'échantillon plutôt que de rester lié, ce qui cause une diminution de la PL. En général, l'augmentation de la PL causée par la passivation est plus grande vers les longueurs d'onde plus élevées (au dessus de 750 nm). Comme nous l'expliquerons à la section suivante, l'émission aux plus grandes longueurs d'onde est associée aux plus gros nanocristaux. L'effet de la passivation implique en principe que les gros nc-Si contiennent plus de défauts sous forme de liens pendants que les petits nc-Si, mais l'effet pourrait également être attribué à l'émission par des états d'interface discutée dans la prochaine section.

1.4 Photoluminescence

Dans cette section, nous présenterons d'abord les principes de l'émission par le Si cristallin massif. Nous discuterons ensuite des théories du confinement quantique et des états d'interfaces, deux modèles qui tentent d'expliquer l'émission radiative dans les nc-Si. Nous concluons par une discussion des différents paramètres qui affectent la PL des nc-Si.

1.4.1 Émission par un semi-conducteur à gap indirect

Comme nous l'avons déjà mentionné, le silicium cristallin massif est un assez mauvais émetteur. Il est possible de voir pourquoi en observant sa structure de bandes.

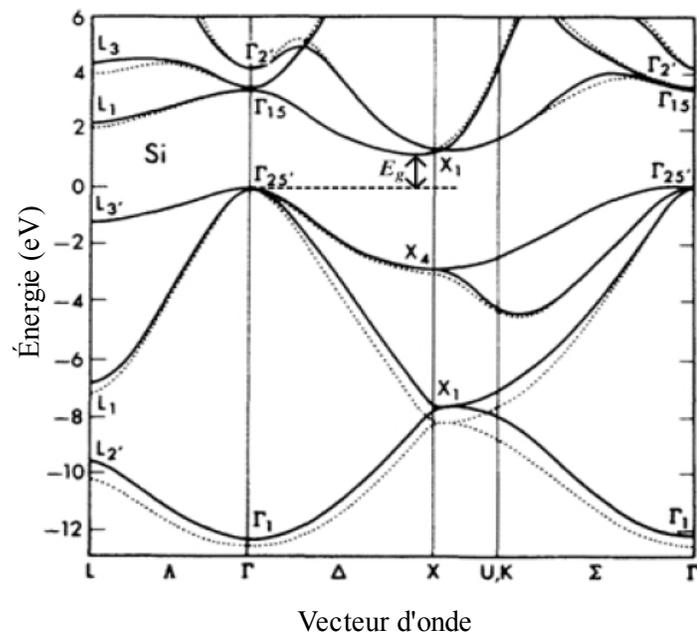


Figure 1.7 Diagramme de bandes du silicium cristallin massif. Calculé par pseudopotentiel empirique. [18]

La figure 1.7 montre que la bande interdite (le gap) est clairement indirecte, c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde. La valeur en énergie du gap est de 1.12 eV. La nature indirecte du gap réduit grandement la probabilité de désexcitation radiative. En effet, un électron excité dans la bande de conduction aura tendance à perdre rapidement de l'énergie en émettant des phonons afin de se déplacer vers le minimum d'énergie de cette bande. Pour ensuite se désexciter vers la bande de valence en émettant un photon, l'électron devra également émettre ou absorber un phonon correspondant à la différence d'impulsion nécessaire. Dans un semi-conducteur à gap direct, un électron peut passer directement à la bande de valence en émettant un photon à partir du minimum en énergie de la bande de conduction. La nécessité d'émettre ou d'absorber simultanément un phonon explique donc la diminution de la probabilité de désexcitation radiative en présence d'un gap indirect.

1.4.2 Modèle du confinement quantique

Il est connu que le confinement spatial dans un semi-conducteur entraîne l'augmentation de l'énergie de gap (E_g) [19]. Un modèle basé sur l'approximation de la masse effective montre que l'augmentation de E_g en fonction du diamètre d'un nc-Si (d) est donnée par $\Delta E_g = C/d^2$, où C est une constante. Dans l'approximation de la masse effective, l'énergie cinétique des électrons et des trous est donnée par $E(k) = \hbar^2 k^2 / m^*$, où m^* est la masse effective. L'énergie d'un photon émis par un nc-Si de diamètre d est donc $E_p = E_g + C/d^2 - E_b$, où E_b est l'énergie de liaison de la paire électron-trou.

Le confinement a également pour effet d'augmenter la probabilité de recombinaison radiative. En effet, en vertu du principe d'incertitude, le confinement dans l'espace entraîne une relaxation de la règle de conservation du vecteur d'onde k lors de la recombinaison. Étant donné une distribution connue de la taille des nanocristaux, le modèle du confinement quantique permet de simuler le spectre de PL des nc-Si [19].

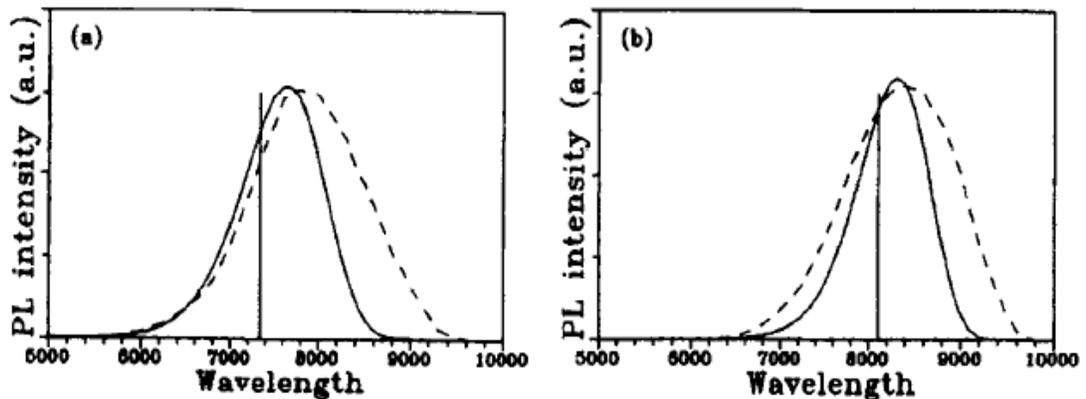


Figure 1.8 Spectres de PL expérimentaux (pointillé) et théoriques (ligne pleine) calculées à l'aide du modèle de confinement quantique. En (a) pour un diamètre moyen de 5.5nm et une variance de 0.6nm. En (b) pour un diamètre moyen de 4.5nm et une variance de 0.5nm. Les lignes verticales montrent la position des pics pour une variance nulle. Mesures à température de la pièce. [19]

On peut voir à la figure 1.8 une comparaison faite entre les spectres expérimentaux et calculés avec un modèle de confinement quantique. Bien qu'il reproduise relativement bien l'effet de la distribution de taille des nc-Si sur la position et la largeur du pic de PL, ce modèle ne permet pas d'expliquer parfaitement le comportement de la PL. En outre, le modèle ne peut pas reproduire la variation de la PL à des températures en bas de 100K ou les effets de l'oxydation des nc-Si [20-22].

1.4.3 Modèle des états d'interface

Une autre théorie qui tente d'expliquer la luminescence des nc-Si est celle des états d'interface. Il existe plusieurs variantes de cette théorie, mais le principe général est qu'il existe à la surface des nanocristaux de nouveaux états électroniques qui permettent la désexcitation radiative d'un exciton (une paire électron-trou) généré lors de l'absorption d'un photon.

Le modèle des trois régions [20] propose de considérer que les nanocristaux sont composés d'un cœur de c-Si recouvert d'une mince interface Si/SiO₂ suivie d'une couche de SiO₂ amorphe. Le SiO₂ amorphe a un gap direct d'environ 8 eV, trop grand pour contribuer à la luminescence dans le visible. Cependant, les atomes d'oxygène peuvent former des liaisons Si-O-Si entre les nc-Si et le SiO₂, ce qui entraîne une diminution de l'énergie de gap à l'interface.

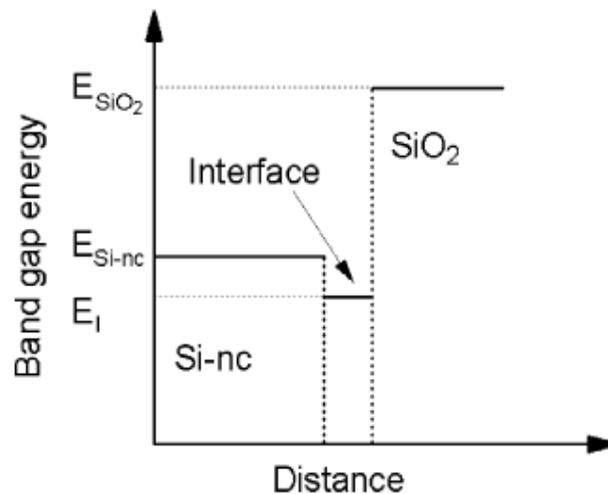


Figure 1.9 Schéma du modèle des états d'interface à trois régions. [11]

Dans le modèle à trois régions, un exciton généré à l'intérieur du nanocristal migre vers l'interface en émettant des phonons et se recombine ensuite en émettant un photon. Des calculs [20] montrent que cela se produit pour des nanocristaux qui ont un diamètre plus petit que 6 nm. Au delà de cette dimension, le niveau d'énergie à l'interface n'est plus assez bas pour piéger l'exciton. Dans le cas des plus gros nanocristaux, la recombinaison se produit dans le cœur du nanocristal.

1.5 Filtres interférentiels

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons tenté de fabriquer une cavité permettant l'amplification optique ou peut-être même l'émission laser. Une telle cavité requiert des miroirs partiellement ou totalement réfléchissants induisant le minimum de pertes possible. Il est possible d'utiliser l'interférence de réflexions provenant d'interfaces entre des couches de milieux d'indices de réfraction différents afin d'obtenir un filtre optique qui réfléchit préférentiellement certaines gammes de longueurs d'onde. Les filtres interférentiels multicouches sont composés d'empilements de couches minces desquelles on contrôle la composition et donc l'indice de réfraction.

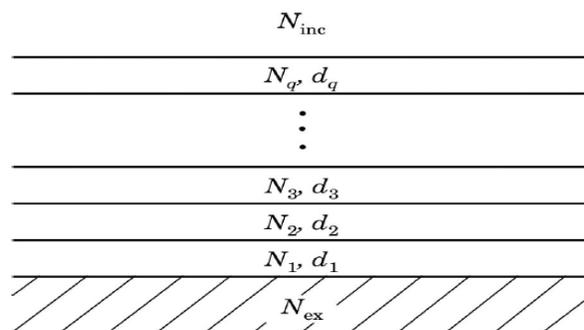


Figure 1.10 Schéma d'un filtre interférentiel multicouche. [23]

Un exemple de filtre interférentiel de q couches est représenté à la figure 1.10. N_i est l'indice de réfraction d'une couche et d_i son épaisseur. Il est possible de calculer la réflectance et la transmittance d'un tel filtre par la méthode d'Abelès [24]. Ici, nous résumerons le calcul fait par Openfilters [23,25], un logiciel développé par Stéphane Larouche à l'École Polytechnique de Montréal qui permet de concevoir des filtres interférentiels ayant les caractéristiques désirées, selon l'application envisagée.

Brièvement, dans ce logiciel, chaque couche est représentée par une matrice:

$$M_i = \begin{bmatrix} \cos \varphi_i & (i/\eta_i) \sin \varphi_i \\ i \eta_i \sin \varphi_i & \cos \varphi_i \end{bmatrix} \quad (\text{éq 1.1})$$

qui permet de rendre compte des composantes transmises et réfléchies ainsi que du déphasage du champ électrique traversant la couche ou son interface. Dans cette expression, l'indice effectif est donné par

$$\eta_i = \begin{cases} N_i \cos \theta_i & \text{polarization } s \\ N_i / \cos \theta_i & \text{polarization } p \end{cases} \quad (\text{éq 1.2})$$

et la phase est donnée par

$$\varphi_i = \frac{2\pi}{\lambda} N_i d_i \cos \theta_i \quad (\text{éq 1.3})$$

On peut ainsi décrire le filtre multicouche par une multiplication de q matrices:

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} = \prod_{i=q}^1 M_i \quad (\text{éq 1.4})$$

À partir des coefficients m_{ij} on obtient les coefficients de transmission et de réflexion:

$$r = \frac{\eta_{inc} m_{11} - \eta_{ex} m_{22} + \eta_{inc} \eta_{ex} m_{12} - m_{21}}{\eta_{inc} m_{11} + \eta_{ex} m_{22} + \eta_{inc} \eta_{ex} m_{12} + m_{21}} \quad (\text{éq 1.5})$$

et
$$t = \frac{2\eta_{inc}}{\eta_{inc} m_{11} + \eta_{ex} m_{22} + \eta_{inc} \eta_{ex} m_{12} + m_{21}} \quad (\text{éq 1.6})$$

où η_{inc} et η_{ex} sont les indices effectifs (voir éq 1.2) des milieux d'incidence et de sortie.

À partir de ces coefficients, on peut obtenir la réflectance:

$$R=|r|^2 \quad (\text{éq 1.7})$$

et la transmittance:

$$T = \frac{\Re \eta_{ex}}{\Re \eta_{inc}} |t|^2 \quad (\text{éq. 1.8.})$$

où \Re représente la partie réelle. Puisque l'équation 1.3 dépend de la longueur d'onde, les coefficients R et T dépendront également de la longueur d'onde. L'indice de réfraction N_i des matériaux peut aussi varier avec la longueur d'onde, mais cette variation est généralement faible par rapport à celle engendrée par φ_i . Il est à noter que T reste inchangé lorsque la lumière traverse le filtre en sens inverse. De plus, comme on travaille généralement avec des matériaux qui absorbent très peu aux longueurs d'onde utilisées, R est aussi pratiquement identique dans les deux directions.

Connaissant le nombre de couches, leur épaisseur et leur indice de réfraction, il est donc possible de prédire les profils de réflexion et de transmission d'un filtre multicouche en utilisant les équations précédentes. Un processus itératif permet de faire le chemin inverse et d'obtenir l'indice et l'épaisseur des couches nécessaire afin de produire le profil désiré.

Plusieurs méthodes telles que le dépôt assistée par plasma ou par laser, ou la pulvérisation par faisceau d'ions permettent de contrôler la composition chimique et l'épaisseur des couches de manière très précise et d'obtenir un filtre aux propriétés très proches de celles désirées. Nous décrirons au prochain chapitre le type de matériau et de

structure que nous avons utilisé pour nos propres filtres.

1.6 Émission stimulée et saturation

Lorsque les nc-Si sont soumis à un rayonnement laser dont l'énergie par photon est plus grande que celle du gap, il se crée des paires électron-trou. Ces paires, aussi appelées excitons lorsque dans un état lié, peuvent se recombiner de manière radiative en émettant des photons, mais aussi de façon non radiative pour éventuellement produire des phonons.

Lorsque le matériau absorbe beaucoup d'énergie et que la majorité des nanocristaux sont dans un état excité, on obtient une inversion de population. La désexcitation radiative se fait par deux mécanismes: l'émission spontanée et l'émission stimulée. L'émission stimulée se produit lorsqu'un photon perturbe un élément excité et induit l'émission d'un photon supplémentaire ayant les mêmes caractéristiques. L'émission stimulée se manifeste dans la signature temporelle de la décroissance de la luminescence après excitation par une impulsion laser. Effectivement, le taux global d'émission est donné par $\gamma_{tot} = \gamma_{spon} + \gamma_{stim}$. Puisque ce taux est plus grand en présence d'émission stimulée, l'énergie est pompée hors du milieu plus rapidement, ce qui se traduit en une décroissance plus rapide de la PL.

Comme les photons émis par cet effet peuvent à leur tour stimuler la désexcitation d'autres paires électron-trou, le signal augmente au fur et à mesure qu'il progresse dans le matériau excité, aussi appelé milieu de gain. Cependant, à partir d'une certaine intensité (et donc distance dans le matériau), le milieu commence à saturer. Le gain effectif en

fonction de la distance est $\alpha(z) = \alpha_0 / (1 + (I(z)/I_{sat}))$ où α_0 est le gain non-saturé et I_{sat} est l'intensité de saturation.

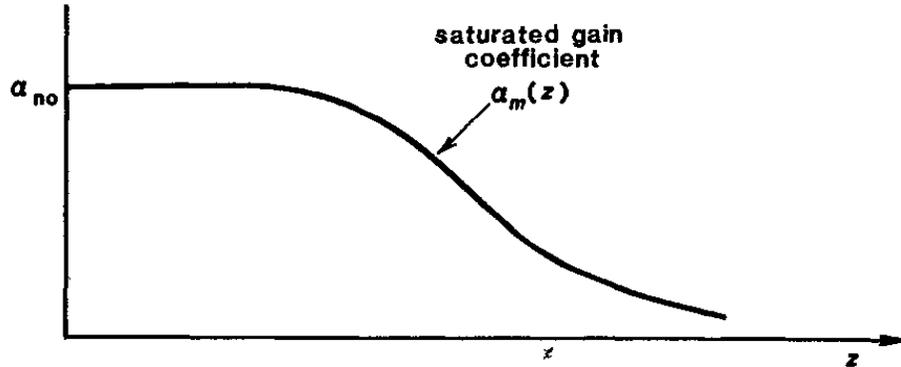


Figure 1.11 Gain effectif en fonction de la distance parcourue dans le milieu de gain. [26]

Comme illustré à la figure 1.11, le gain effectif reste relativement élevé jusqu'à une certaine distance déterminée par l'intensité de saturation et commence ensuite à décroître plus rapidement. Des mesures [27] indiquent que pour les nc-Si, dans les régimes de puissances de pompage que nous avons utilisée, la distance de saturation serait de l'ordre de 100 μm .

Dans le cas d'une cavité optique à miroirs, une considération importante est la réflectance des miroirs utilisés. L'efficacité d'extraction de l'énergie laser en régime non-saturé est donnée par:

$$\eta_{extr} = \frac{(1 - R_2) \left(1 + \ln\left(\frac{\sqrt{R_1 R_2}}{L G_0}\right)\right)}{(1 + \sqrt{R_2 \div R_1})(1 - \sqrt{R_2 R_1})} \quad (\text{éq. 1.9})$$

où R_1 est la réflectance du miroir arrière, R_2 celle du miroir avant (où le signal est collecté), L la longueur dans le milieu de gain et G_0 le gain net [26].

2 Fabrication et conception des échantillons

Dans ce chapitre, nous discuterons en premier lieu les procédés que nous avons utilisés afin de fabriquer les différentes composantes de nos cavités optiques. Nous décrirons ensuite l'élaboration des premiers prototypes et les mesures tentées sur ceux-ci, puis le design des échantillons finaux.

2.1 Synthèse des nanocristaux

Les nanocristaux de silicium sont l'élément clé de la cavité optique: ils constituent le milieu de gain. Tel que discuté à la section 1.6, l'épaisseur de la couche de nc-Si est un paramètre important à contrôler. En effet, si la couche est parallèle aux structures réfléchissantes, son épaisseur détermine la longueur sur laquelle le gain se produit à chaque passe du signal. Nous devons maximiser la longueur de gain sans trop dépasser la longueur de saturation. Au delà de cette longueur, les pertes commencent à être plus grande que le gain. Si la couche de nc-Si est perpendiculaire aux miroirs, l'épaisseur pourrait affecter le guidage du signal dans la couche. La plupart des nc-Si fabriqués par implantation ionique sont faits à une seule faible énergie (50 à 100 keV). Ceci donne une couche de nanocristaux d'une épaisseur d'environ 100 nm. Afin d'obtenir plus de signal et d'augmenter le parcours dans le milieu d'amplification, nous avons créé une couche de nc-Si considérablement plus épaisse (900 à 1000 nm). Ceci est possible en utilisant des implantations multiples à plus haute énergie. En implantant à 1.0, 1.3, 1.6 et 1.9 MeV une fluence totale d'environ 7.5×10^{17} ions/cm², on peut obtenir un plateau de concentration

élevée de Si (25 à 30% en excès). L'échantillon est ensuite recuit à 1100°C pendant une heure afin de permettre aux nanocristaux de se former. On doit ensuite passiver l'échantillon sous atmosphère d'hydrogène. Étant donné la plus grande profondeur d'implantation, nous avons utilisé un temps de passivation plus grand (environ 2h) afin de permettre à l'hydrogène de diffuser à travers toute la couche de nc-Si.

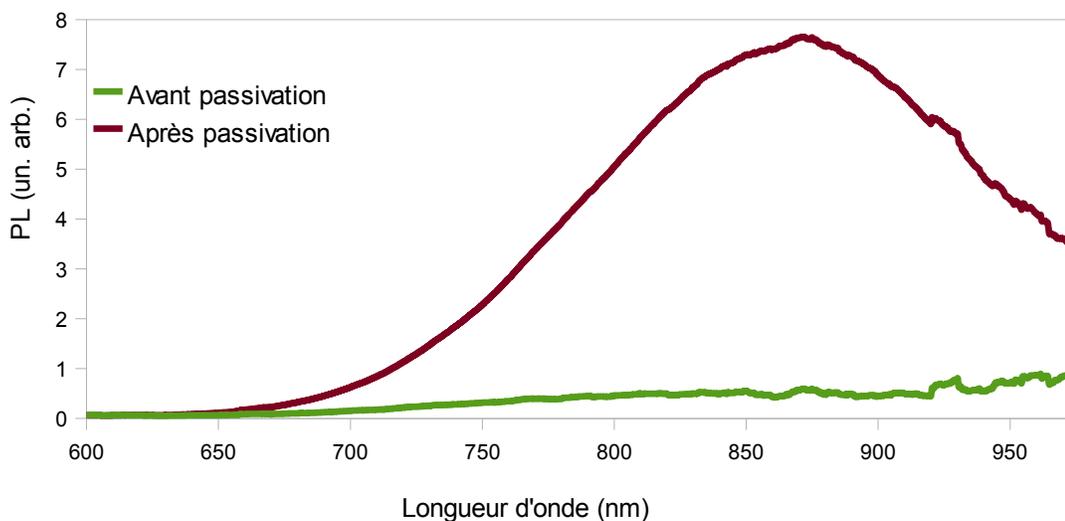


Figure 2.1 PL avant et après passivation. Implantations multiples (1-2 MeV). Fluence totale de 7.5×10^{17} ions/cm². Excitation à 405 nm avec une puissance de 0.3 mW.

La figure 2.1 présente le spectre de PL avant et après passivation de nc-Si obtenus par implantation ionique. Le montage utilisé pour ces mesures sera présenté plus bas. On voit que l'intensité du signal PL augmente considérablement après passivation. Le signal devient légèrement bruyant en allant vers les plus grandes longueurs d'onde, probablement à cause de la faible sensibilité du détecteur à ces longueurs d'onde et de la faible puissance d'excitation utilisée lors de cette mesure. Comme mentionné dans la section théorique, la passivation engendre une augmentation plus importante de l'intensité PL dans les grandes longueurs d'ondes. Ici, on constate que la PL augmente d'environ un facteur 15 aux longueurs d'onde avoisinant 850 nm. On peut déduire d'après l'importance de ce facteur

que la passivation s'est montrée efficace et donc que le temps de passivation est suffisant pour permettre à l'hydrogène de diffuser jusqu'à la couche de nc-Si.

2.2 Filtres optiques

Alors que d'autres membres de notre groupe ont choisi une approche qui consiste à graver un réseau de Bragg dans la couche nc-Si, nous avons privilégié l'utilisation de filtres interférentiels diélectriques comme structures réfléchives pour la fabrication de notre cavité optique. Les filtres diélectriques sont faits de couches alternées d'oxyde de silicium et d'oxyde de niobium, déposées par pulvérisation. L'oxyde de niobium possède un indice de réfraction élevé comparé à celui de la silice (2.22 contre 1.49 à 875 nm). Un ajustement du nombre et l'épaisseur de chaque couche suivant le modèle décrit à la section 1.5 permet d'obtenir un miroir de Bragg possédant le spectre de transmittance désiré. Les pertes et l'absorption dans ce genre de miroir sont minimales aux longueurs d'onde qui nous intéressent.

Les filtres ont été déposés à l'aide du DIBS (Dual Ion Beam Sputtering) du groupe LaRFIS (Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et Ingénierie des Surfaces) de l'école Polytechnique de Montréal. Les filtres ont été conçus et déposés par Bill Baloukas à la suite de discussions de nos besoins et des limitations pratiques imposées par le système. Les échantillons finaux utilisent deux groupes de filtres: l'un avec une zone de réflexion maximale centrée à 765 nm, l'autre à 875 nm. Un tableau décrivant la composition des filtres est présenté à l'annexe 1.

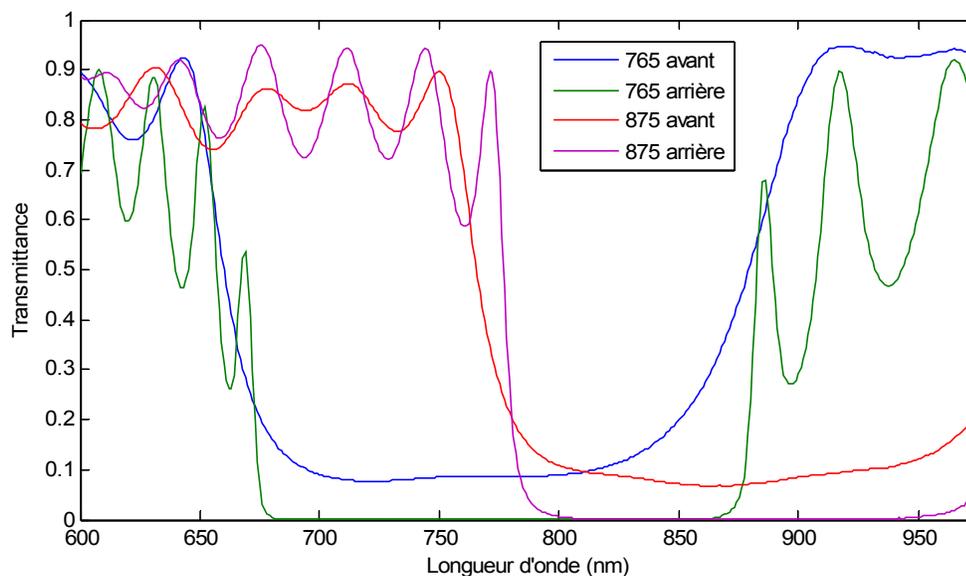


Figure 2.2 Mesures de transmittance des miroirs diélectriques utilisés pour les échantillons avec miroirs centrés à 765 nm et 875 nm

La figure 2.2 montre les spectres de transmission mesurés sur des filtres déposés par pulvérisation sur des morceaux de silice non-implantés placés sur le même porte-échantillon que les échantillons contenant des nc-Si. On peut voir que les plateaux de haute réflectivité sont bien centrés autour des valeurs prévues. Les miroirs arrière atteignent pratiquement 100% de réflectance (une transmittance mesurée plus faible que 10^{-3}) sur environ 200 nm de largeur, ce qui correspond exactement aux spécifications désirées. Les plateaux des miroirs avant varient légèrement autour de 90% de réflectivité. Vu le nombre de couches limité des filtres, les miroirs présentent des oscillations de réflectivité en dehors des plateaux de réflectivité maximale. Aussi, les miroirs avant ont une bonne transmission près de 400 nm, ce qui permet d'exciter les nc-Si à travers ceux-ci lors des mesures de PL.

2.3 Prototypes d'échantillons

Nous avons d'abord essayé des configurations où les miroirs sont perpendiculaires à la couche de nc-Si, de manière à augmenter la longueur du parcours dans la couche de nc-Si. L'implantation du Si se faisait dans une des faces minces de l'échantillon (qui doit être polie afin d'éliminer sa rugosité) et les miroirs étaient déposés sur les deux grandes faces. L'excitation se ferait par la tranche de l'échantillon.

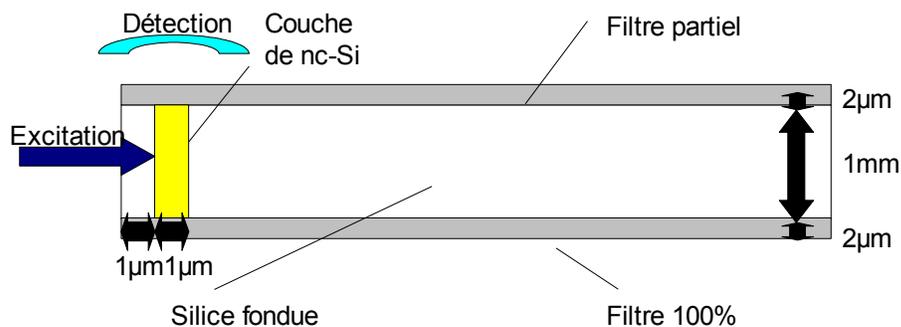


Figure 2.3 Schéma des premiers échantillons.
Vue sur la tranche du morceau de silice fondue.

Dans la configuration illustrée à la figure 2.3, nous avons rencontrés des difficultés au niveau de la fabrication. Les miroirs étaient peu uniformes près des bords d'échantillon, où ils rencontraient la couche de nanocristaux. En effet, la couche de nc-Si se trouve entre 1 et 2 μm de la surface. Une inspection visuelle a révélé que les miroirs ne commencent à être uniforme qu'à environ 1 mm des bords. Ceci rendait le signal PL difficile à mesurer de manière reproductible. Pour remédier aux problèmes de bords, nous avons tenté de fabriquer un sandwich afin d'amener la couche de nc-Si loin des bords, tel qu'illustré à la figure 2.4.

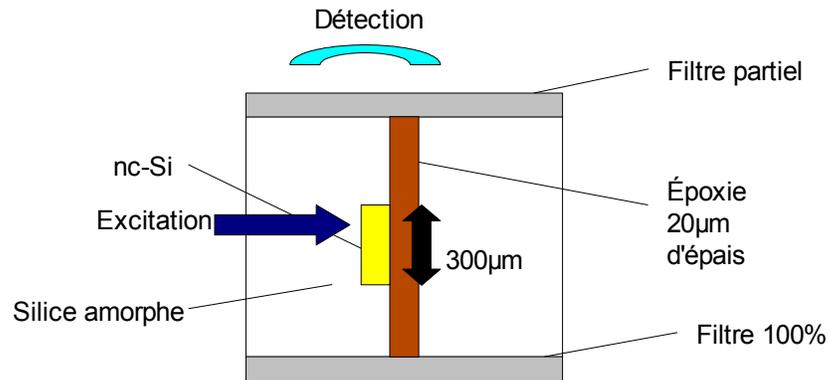


Figure 2.4 Échantillon en sandwich. Vue sur la tranche des morceaux de silice fondue.

Malheureusement, le signal était toujours faible et l'époxie utilisée pour coller les pièces de silice fondue émettait de façon suffisamment intense pour dominer le signal des nanocristaux. De plus, ce design nécessitait le polissage des surfaces sur lesquelles les miroirs étaient déposés, ce qui rendait la fabrication moins fiable.

2.4 Échantillons finaux

Étant donné les résultats peu impressionnants des premiers échantillons, ainsi que les problèmes rencontrés lors de leur fabrication, nous avons opté pour une configuration plus simple. La couche de nc-Si est implantée dans une des grandes faces du morceau de silice fondue. Tel qu'illustré à la figure 2.5, les miroirs diélectriques sont ensuite déposés sur les deux grandes faces, parallèlement à la couche de nc-Si. Les grandes faces étant pré-polies et parallèles, ce design nous permet d'éviter l'étape de polissage des échantillons.

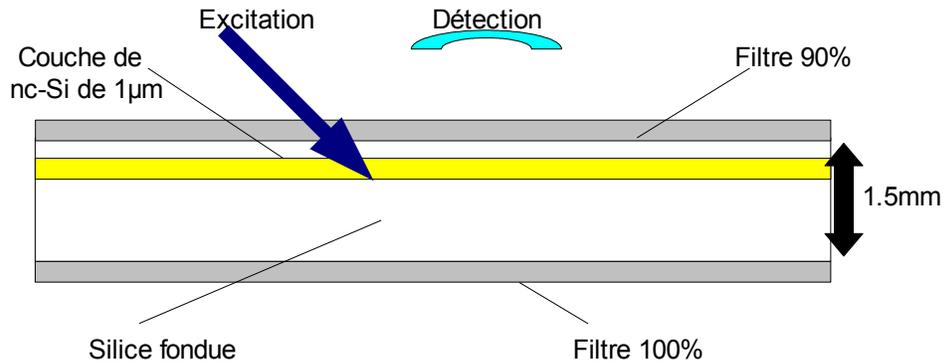


Figure 2.5 Schéma des échantillons finaux.
Vue sur la tranche du morceau de silice fondue.

Nous obtenons donc une couche de nc-Si d'environ 900 nm d'épais à une profondeur moyenne d'environ 1500 nm du miroir partiel. Ainsi, à chaque passe le signal traverse l'épaisseur de la silice (environ 1.5 mm) et parcourt près d'un micron dans le milieu de gain. Malgré la courte distance de gain par passe, les miroirs sont suffisamment réfléchifs pour s'approcher des longueurs sur lesquelles des gains élevés ont été mesurés (entre 10 μm et 100 μm [27]). Aussi, nous avons modifié notre stratégie en excitant à travers le miroir avant, ce qui éliminait certains problèmes d'alignement.

3 Mesures de photoluminescence avec excitation continue

Nous débuterons ce chapitre par une description du montage expérimental utilisé pour prendre les mesures de PL avec excitation continue. Nous présenterons ensuite les mesures de PL en fonction de l'angle de mesure, une expérience qui s'est avérée nécessaire afin d'améliorer la reproductibilité des résultats. Suivront les mesures de PL en fonction de la puissance de pompage et une mesure permettant de comparer directement l'intensité PL en fonction de la longueur d'onde en présence des différents miroirs. Nous terminerons pas la présentation de mesures d'absorption dans les nc-Si et de simulations permettant de lier les différentes mesures entre elles.

3.1 Montage expérimental de PL avec excitation continue

Afin de mesurer la PL, nous utilisons un laser à 405 nm devant lequel des filtres peuvent être placés afin de contrôler la puissance incidente sur l'échantillon. Le montage a été mis en place par David Barba et Dimitri Koshel à l'INRS ÉMT. Les premières mesures de PL ont été prises par David et j'ai ensuite pris la relève.

Au cours de nos expériences, la configuration exacte du montage a varié. En outre, les angles et les distances entre le laser d'excitation, le porte-échantillon et le télescope utilisé pour récolter le signal PL et l'envoyer au spectromètre ont été optimisés pour les différentes mesures. Cependant, les mesures d'une même série ont été obtenues avec la même configuration du montage.

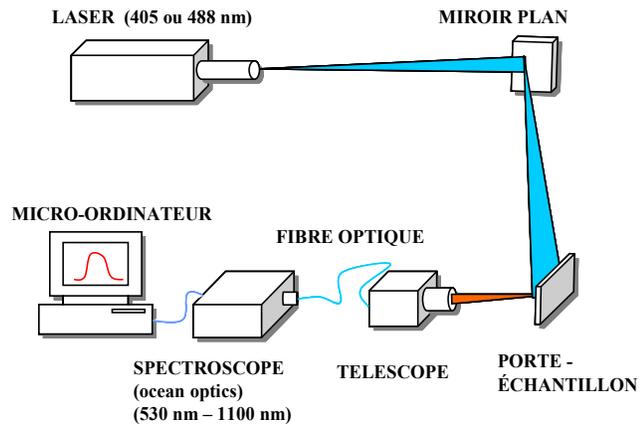


Figure 3.1 Schéma du montage utilisé pour les mesures de PL en continu. [28]

Nous avons utilisé un spectromètre Ocean Optics USB2000 afin de mesurer les spectres de PL. Les spectres sont corrigés pour la réponse spectrale du détecteur. Le spectromètre est connecté par fibre optique à un télescope qui collecte le signal émis par l'échantillon. La tache laser a un diamètre d'environ 1 mm et le télescope récolte la lumière provenant d'une région d'environ 2 mm de diamètre. Nous avons utilisé une diode laser dont le signal passe à travers la fibre optique et le télescope afin de vérifier l'alignement des deux taches. Notre montage permet une résolution spectrale de l'ordre de 0.5 nm.

3.2 PL en fonction de l'angle de mesure

Les premières mesures étant peu reproductibles, il s'est avéré nécessaire d'améliorer le protocole expérimental. Premièrement, les bords d'échantillon se sont montrés responsables d'une bonne partie des problèmes. En effet, les filtres interférentiels déposés étant peu uniformes sur les bords, on obtient un spectre de PL dont la forme varie selon la position exacte sur l'échantillon. De plus, une partie du signal réfléchi à l'intérieur par les miroirs sort par les bords, ce qui semble pouvoir changer considérablement la forme et l'intensité du signal. En cachant les bords d'échantillon avec du ruban absorbant, nous avons réussi à éliminer la dépendance en position et à rendre les mesures beaucoup plus reproductibles.

Aussi, l'intensité et la forme du spectre semblaient varier considérablement en fonction de l'angle de mesure. Des mesures ont montré que l'angle du laser pompe peut varier autour de la normale sans influencer significativement la PL. Cependant, l'angle du détecteur s'est révélé avoir une influence significative sur les spectres de PL des échantillons avec miroirs.

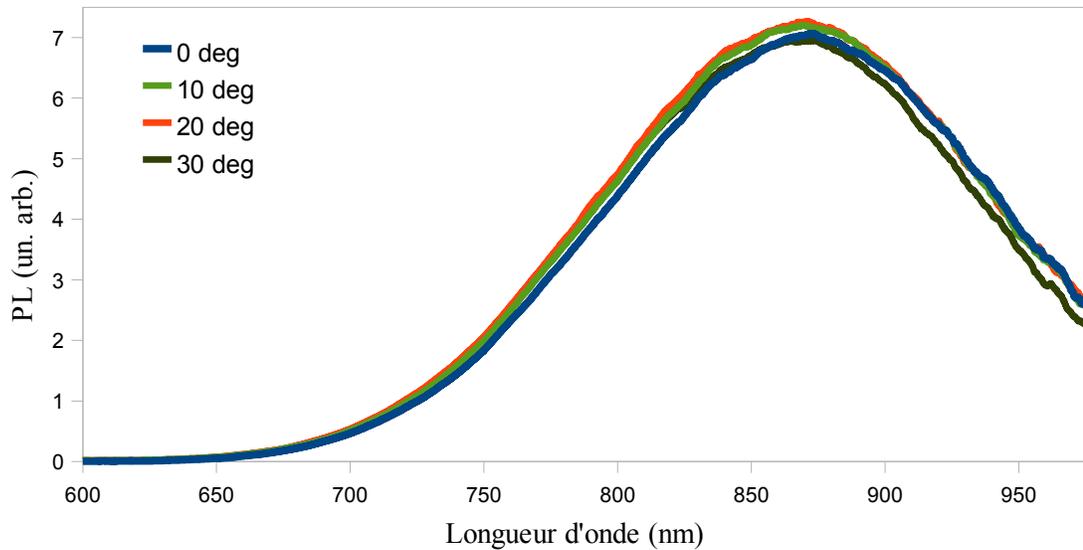


Figure 3.2 Spectre de photoluminescence en fonction de l'angle de mesure. Échantillon sans miroir. Excitation à 405 nm avec une puissance de 0.5 mW.

La figure 3.2 montre la variation du spectre de PL de l'échantillon sans miroirs. On peut voir que l'augmentation de l'angle de mesure n'a pas d'effet significatif pour cet échantillon. En effet, à tous les angles mesurés, la PL est maximale à 875 nm et les spectres se recouvrent presque complètement. Ceci montre que, pour des angles allant de 0 à 30° par rapport à la normale de l'échantillon, la PL est émise de façon uniforme par la couche de nc-Si.

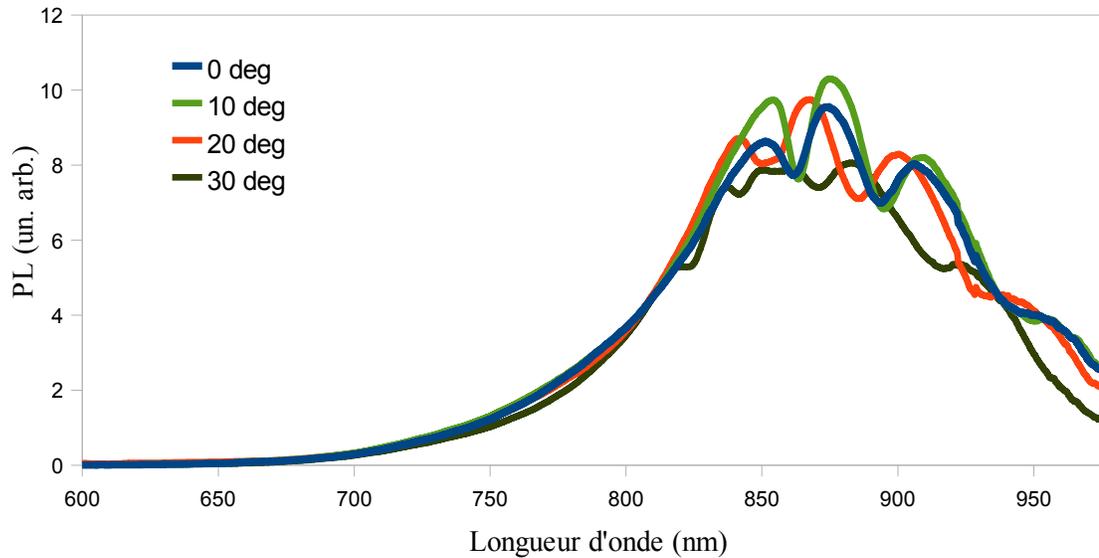


Figure 3.3 Spectre de photoluminescence en fonction de l'angle de mesure. Échantillon avec miroirs à 765nm. Excitation à 405 nm avec une puissance de 0.5 mW.

La figure 3.3 montre la PL en fonction de l'angle du détecteur pour l'échantillon avec miroirs centrés à 765 nm. On observe un comportement différent par rapport à l'échantillon sans miroir: la forme du spectre varie clairement avec l'angle de mesure. En bas de 800 nm, la PL reste relativement constante avec l'augmentation de l'angle de mesure, bien que l'intensité soit légèrement plus faible pour la mesure à 30°. Au dessus de 800 nm, la variation est plus marquée. Les trois pics centrés à 850, 880 et 915 nm à angle normal se décalent de quelques nm vers le rouge à 10°. Aussi, l'intensité relative des deux premiers pics augmente légèrement. À 20° les pics se décalent d'environ 10 nm vers le bleu et les intensités relatives sont similaires à celles à 0°. À 30° les pics deviennent plus difficiles à distinguer.

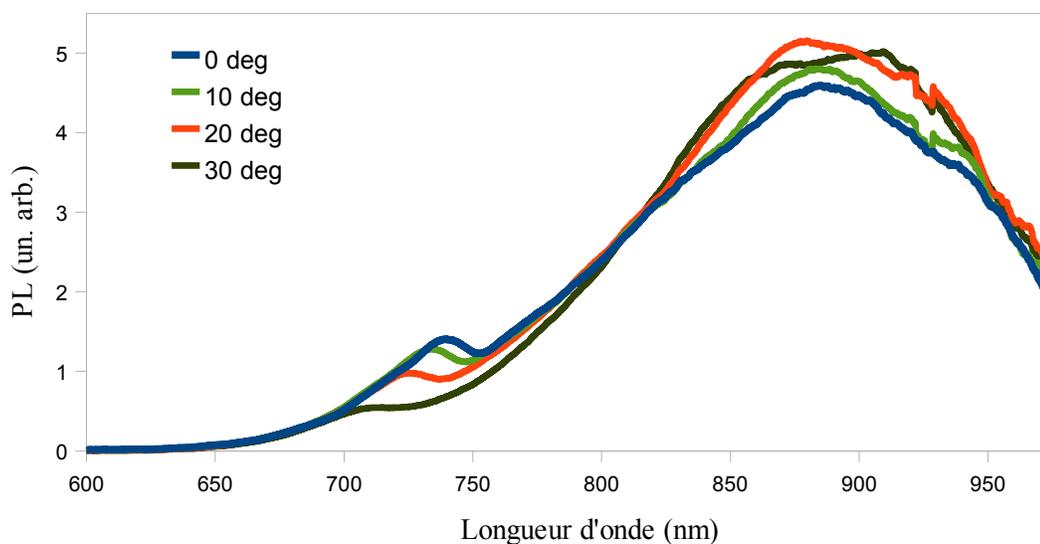


Figure 3.4 Spectre de photoluminescence en fonction de l'angle de mesure. Échantillon avec miroirs à 875nm. Excitation à 405 nm avec une puissance de 0.5 mW.

La figure 3.4 montre le spectre de PL pour différents angles du détecteur pour l'échantillon avec miroirs centrés à 875 nm. En bas de 700 nm, l'angle ne change ni la forme ni l'intensité du spectre. Le pic qui est centré autour de 730 nm à angle de détection normal se décale vers le bleu et diminue en intensité à mesure que l'angle de mesure augmente. Le pic principal de PL, centré autour de 885 nm a un comportement différent. En effet, ce pic change assez peu pour un angle de 10°, se déforme légèrement et augmente d'environ 10% en intensité à 20° et continue de se déformer à 30°.

3.3 PL en fonction de la puissance de pompage

La variation du spectre de PL en fonction de la puissance de pompage nous donne de l'information sur les mécanismes d'émission et pourrait révéler la présence d'émission stimulée. En effet, des modes d'émission stimulée apparaîtraient comme une augmentation relative de PL au dessus d'un certain seuil.

Pour nos mesures de PL en fonction de la puissance, l'intensité PL ne peut pas être comparée de manière très précise entre les différents échantillons puisque nous n'avons pas reproduit exactement la même configuration du montage en changeant d'échantillon. Des mesures permettant de comparer la PL des différents échantillons seront présentées à la section suivante. Aussi, des mesures de PL en fonction de la fluence de pompage ont été faites avec excitation par un laser pulsé et seront présentées à la fin du prochain chapitre.

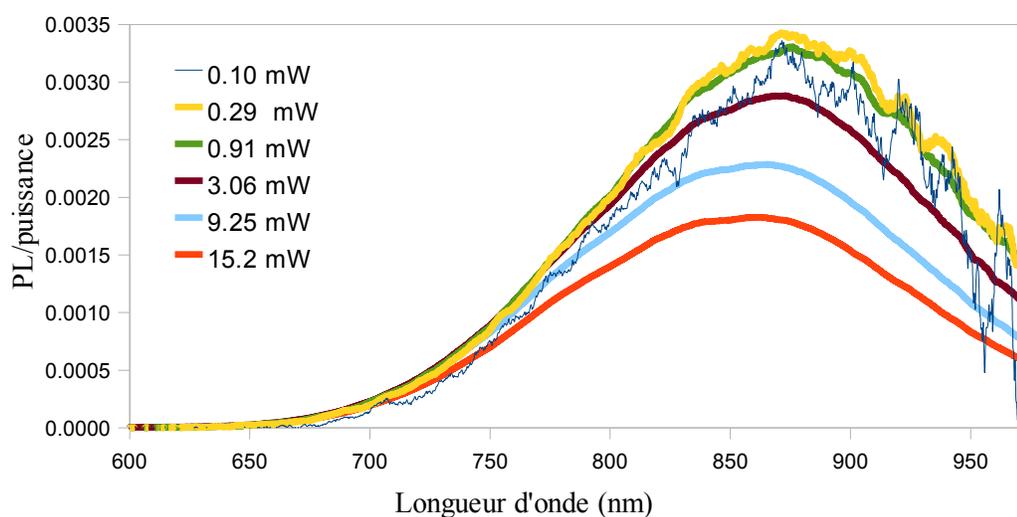


Figure 3.5 Spectre de photoluminescence divisé par la puissance de pompage. Échantillon sans miroir. Excitation à 405 nm. Angle de mesure normal à la surface.

La figure 3.5 montre les courbes de PL normalisées par la puissance de pompage pour des puissances allant d'environ 0.1 à 15.2 mW pour l'échantillon sans miroirs. Le diamètre de la tache laser étant d'environ 1 mm, cela correspond à des densités de puissance allant de 3.2 à 480 mW/cm². À une puissance de 0.105 mW, le signal de PL est relativement bruyant. Les mesures suivantes, à 0.29 et 0.91 mW deviennent moins bruyantes et semblent légèrement plus intenses proportionnellement à la puissance de pompage. Les mesures avec des puissances au delà de 1 mW montrent une diminution de l'intensité de PL normalisée. En effet, bien que la PL continue d'augmenter, elle le fait plus lentement que la puissance de pompage. Nous attribuons cette perte d'intensité au chauffage de l'échantillon par le laser pompe. En effet, des mesures [29] ont montré que la PL décroît rapidement dans le temps lorsque pompé à des puissances de cet ordre de grandeur. Cet effet est partiellement réversible si l'on laisse l'échantillon se refroidir.

On observe aussi à la figure 3.5 un léger décalage vers le bleu (de l'ordre de 20 nm entre la plus petite et la plus grande puissance) du pic central autour de 880 nm, ce qui correspond à un décalage causé par l'augmentation de la puissance d'excitation mesuré par nos collègues [29]. Ce décalage serait causé par une accumulation d'excitons dans des niveaux d'énergie plus élevée lorsque le taux de création d'exciton est plus grand que le taux de recombinaison.

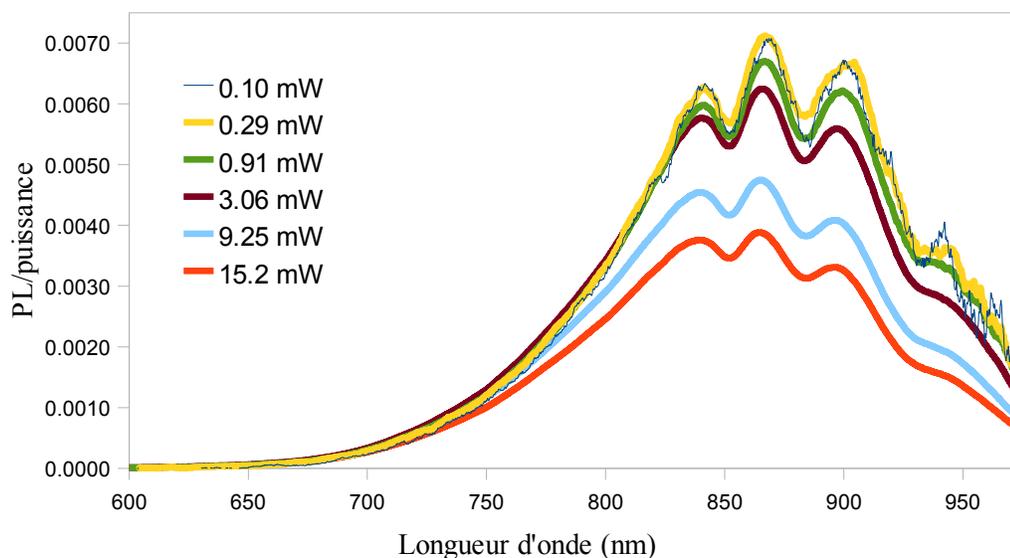


Figure 3.6 Spectre de photoluminescence divisé par la puissance de pompage. Échantillon avec miroirs à 765nm. Excitation à 405 nm. Angle de mesure normal à la surface.

Pour l'échantillon avec miroirs centrés à 765 nm, la figure 3.6 montre un comportement assez similaire à celui de l'échantillon sans miroir. Pour cet échantillon, la PL est plus intense, ce qui rend les mesures à basse puissance moins bruyantes. La décroissance de l'intensité relative semble commencer à des puissances légèrement plus basse que pour l'échantillon sans miroir, la mesure à 0.91 mW perdant déjà un peu d'intensité relative. Cependant, comme on pourra le voir à la figure 3.8, le comportement de l'intensité PL reste très similaire à celui de l'échantillon sans miroir. Le décalage vers le bleu semble moins important pour cet échantillon, mais comme les oscillations dans les spectres de réflexion des miroirs dominant la forme de la PL au dessus de 830 nm, cela reste difficile à déterminer.

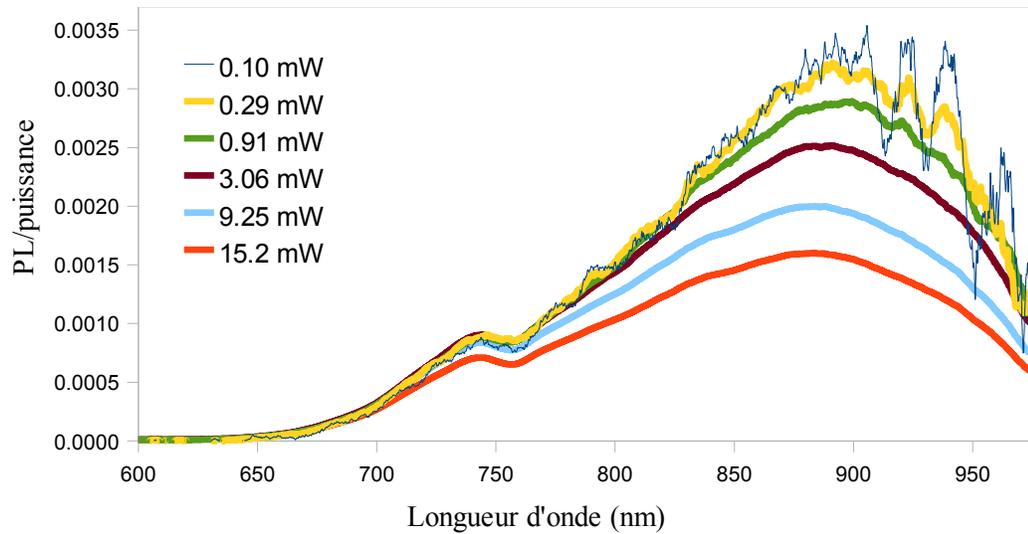


Figure 3.7 Spectre de photoluminescence divisé par la puissance de pompage. Échantillon avec miroirs à 875nm. Excitation à 405 nm. Angle de mesure normal à la surface.

La figure 3.7 montre les courbes de PL normalisées par la puissance de pompage pour l'échantillon avec miroirs centrés à 875 nm. Comme pour l'échantillon sans miroir, les mesures à plus basses puissances sont bruyantes. L'intensité normalisée commence à diminuer dès 0.91 mW. La baisse d'intensité entre 0.29 et 3.06 mW est plus prononcée que pour les autres échantillons. Cela est potentiellement dû au fait que les miroirs agissent dans les zones de haute intensité PL. On observe un décalage vers le bleu similaire à celui observé avec l'échantillon sans miroir: le pic principal de PL centré autour de 880 nm se décale vers le bleu d'environ 20 nm entre 0.105 mW et 15.2 mW.

Le comportement de la PL divisée par la puissance de pompage est relativement similaire d'un échantillon à l'autre. Dans tous les cas, la forme du spectre ne varie pas significativement avec l'augmentation de la puissance et on observe une saturation progressive de la PL en haut de 1 mW.

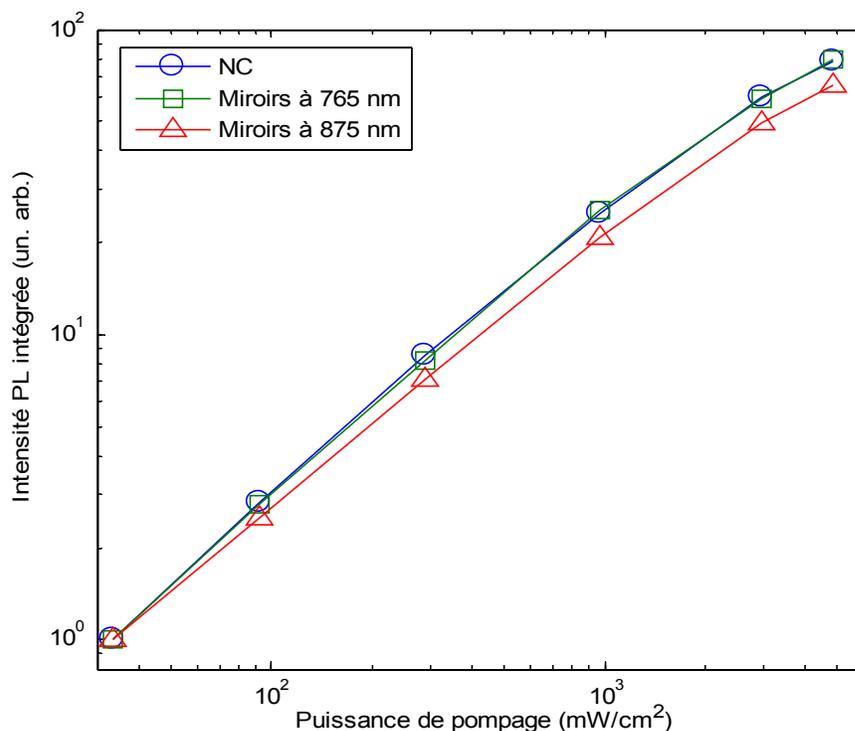


Figure 3.8 Intensité PL intégrée en fonction de la puissance de pompage d'excitation pour les trois échantillons. La taille des symboles représente l'erreur estimée entre les deux groupes de données.

On peut voir à la figure 3.8 l'intensité PL intégrée en fonction de la puissance de pompage en échelle log-log. L'erreur d'intensité relative entre les différents échantillons est représentée par la taille des symboles. Comme nous l'avons déjà mentionné, celle-ci est relativement importante pour ces mesures. L'erreur à l'intérieur d'un même groupe de données est considérablement plus faible. La PL varie de manière très similaire pour tous les échantillons. Les courbes pour les échantillons sans miroir et avec miroirs à 765 nm sont pratiquement identiques. L'échantillon avec miroirs à 875 nm semble avoir une croissance légèrement plus lente, mais la différence n'est pas très prononcée. Comme nous l'avons mentionné, le chauffage des échantillons fait diminuer la PL et contribue probablement au phénomène de saturation que l'on observe. De plus, il est possible que le

seuil de gain se trouve à des puissances considérablement plus élevées. Comme en mode d'excitation continue, nous sommes restreint à des puissances relativement faibles afin de limiter le chauffage et l'endommagement des échantillons, un pompage à l'aide d'un laser pulsé pourrait permettre d'atteindre le régime de gain beaucoup plus facilement.

3.4 Comparaison des spectres de photoluminescence

Afin de déterminer si nos échantillons présentent les caractéristiques d'amplificateurs optiques, nous devons comparer les spectres de PL avec et sans miroir. Des mesures de PL ont été prises dans les conditions les plus semblables possibles afin de faciliter la comparaison, mais il reste une incertitude de l'ordre de 5% sur l'intensité de la luminescence.

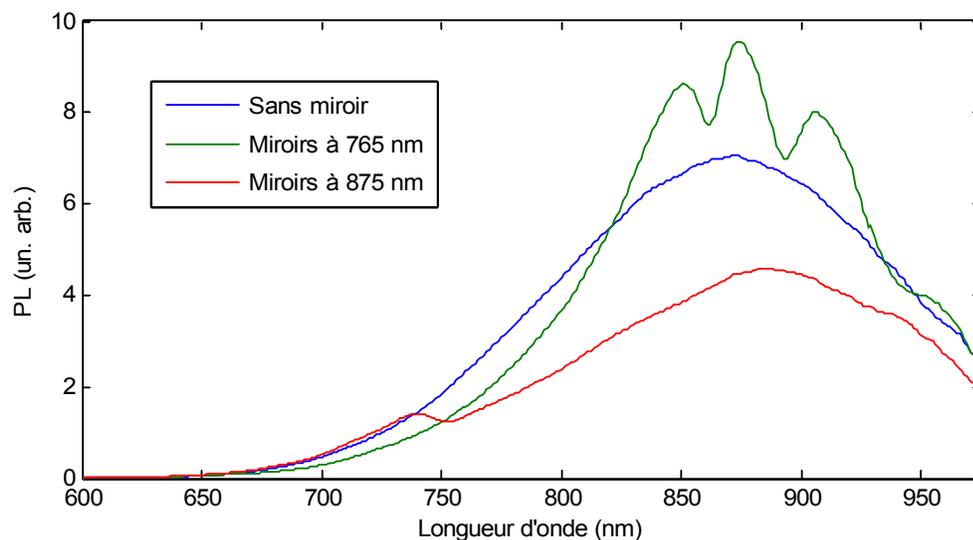


Figure 3.9 Spectre de photoluminescence des échantillons avec et sans miroirs. Excitation à 405 nm avec une puissance de 0.5 mW. Angle de mesure normal à la surface.

La figure 3.9 montre que pour les deux échantillons avec miroirs, la PL diminue dans la gamme de longueurs d'onde où les miroirs agissent de manière maximale, soit entre de 675 nm et 850 nm pour la courbe orange, et entre 775 nm et 975 nm pour la courbe noire. La région entre 825 nm et 900 nm de la courbe orange émet avec une intensité plus grande que la courbe associée au nc-Si, mais en examinant la figure 2.2, on constate que cette plage spectrale correspond à la région où le miroir arrière réfléchit à 100% tandis que la réflectance du miroir avant diminue progressivement de 90% à 50%. Afin de pouvoir mieux discuter de ces effets, il est utile de diviser les spectres PL des échantillons avec miroirs par la PL de l'échantillon sans miroir. On obtient ainsi une figure qui montre l'effet normalisé des miroirs.

Une telle figure permet de déterminer directement si les cavités optiques produisent une amplification nette de l'émission. En utilisant un miroir arrière ayant une réflexivité proche de 100%, on double la quantité de signal recueillie. Donc, pour affirmer qu'il y a amplification, une cavité optique devrait avoir un signal plus intense qu'un échantillon avec un miroir arrière seulement, c'est à dire avoir un rapport de signal plus grand que 2 par rapport à la PL de l'échantillon sans miroir.

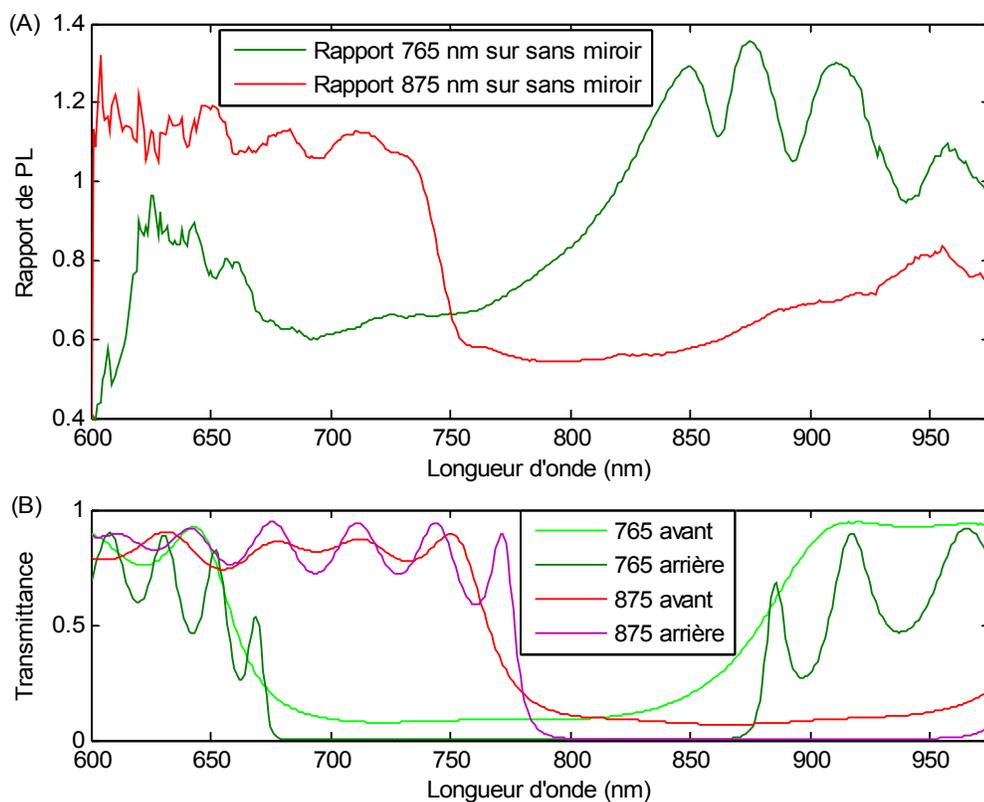


Figure 3.10 (A): PL des échantillons avec miroirs divisée par la PL de l'échantillon sans miroir. Excitation à 405 nm avec une puissance de 0.5 mW. Angle de mesure normal à la surface. (B): Transmittances des miroirs avant et arrière centrés à 765 nm et 875 nm.

On constate à la figure 3.10 que pour les deux échantillons, le rapport de PL n'atteint jamais 2. De plus, le rapport descend en bas de 1 dans la zone où les miroirs agissent de manière maximale. Ceci montre que les pertes dominent sur le gain et qu'il n'y a pas d'amplification nette de l'émission. Les oscillations en dehors des zones de plus basse intensité relative sont causées par des oscillations dans la transmission des miroirs. Dans la section 3.6, nous présenterons un modèle liant le rapport de PL à la transmittance des miroirs et à l'absorption, la mesure de cette dernière faisant l'objet de la prochaine section.

3.5 Mesures d'absorption

Afin de construire un modèle qui explique les ratios d'intensités présentés à la figure 3.6, nous devons estimer les pertes de signal à chaque passe entre les deux miroirs. Nous avons donc fait des mesures d'absorption sur nos échantillons avec l'aide de Richard Leonelli et Ghaouti Bentoumi. En utilisant une lampe de calibration et un spectromètre à transformé de Fourier, nous avons mesuré l'émission à travers le matériau dont on souhaite connaître l'absorption. Il s'est montré difficile d'obtenir des mesures de transmittance absolue des échantillons. En effet, ceux-ci semblaient changer le point focal sur le détecteur et ainsi modifier l'intensité mesurée, en plus d'absorber une partie de la lumière. En bougeant les échantillons dans le chemin optique, le spectre variait en intensité (mais pas en forme) d'un facteur de l'ordre de 10 %. Afin de mesurer l'absorption par les nc-Si, nous avons fixé la position de l'échantillon sans miroirs dans le plan horizontal, et nous l'avons déplacé verticalement afin de sélectionner soit la zone contenant des nc-Si ou la zone non implantée du même échantillon car cachée durant l'implantation. En faisant le rapport des spectres de transmission, on peut isoler l'effet des nanocristaux.

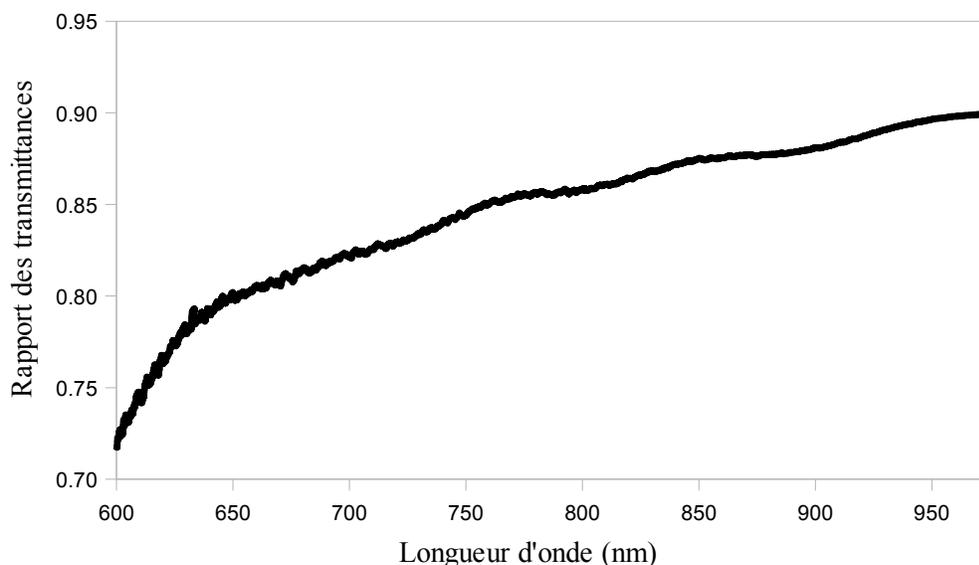


Figure 3.11 Rapport des transmittances de la zone contenant des nc-Si et de la zone vierge sur l'échantillon sans miroir entre 600 et 975 nm.

Étant donné le changement d'indice de réfraction entre la silice vierge et la silice contenant des nc-Si, une partie de la baisse d'intensité illustrée par la figure 3.11 est due à des réflexions aux interfaces. De plus, le signal diffuse légèrement dans les nanocristaux. Cependant, ces effets sont de l'ordre de quelques pour-cents et la majeure partie de la diminution d'intensité transmise est causée par l'absorption dans les nanocristaux. On voit à la figure 3.7 que l'absorption semble diminuer avec l'augmentation de la longueur d'onde. À 600 nm, la transmittance est d'environ 72% et augmente relativement rapidement afin d'atteindre 80% vers 640 nm, pour ensuite croître plus lentement jusqu'à 90% à 1000 nm. Le signal devient légèrement plus bruyant en dessous de 750 nm. Ceci est dû au fait que l'intensité de la lampe de calibration diminue en allant vers les plus courtes longueurs d'onde, ce qui réduit la précision avec laquelle on peut déterminer les ratios de transmittances. Le spectre d'absorption a été utilisé pour calculer la diminution du signal à chaque passe dans le modèle présenté à la section 3.6.

3.6 Simulation des spectres de photoluminescence

Afin de déterminer si les différentes mesures de PL s'expliquent simplement par des effets de transmittivité et d'absorption, nous avons simulé l'effet des miroirs sur le spectre de PL. En utilisant le spectre de l'échantillon sans miroir comme signal source, nous avons calculé la PL réfléchie, transmise et absorbée à chaque passe sur chaque miroir. Pour ce calcul, nous avons supposé que le signal frappe les miroirs à incidence normale et qu'il n'y a pas d'absorption dans la silice et les miroirs. Dans cette approximation, la partie du signal qui n'est pas transmise par un miroir est considérée comme étant complètement réfléchie et on refait, sur ce spectre, le calcul de l'absorption et de la réflectance sur le miroir opposé, et ainsi de suite. Étant donné la très grande taille de la cavité par rapport aux longueurs d'onde émises, il n'est pas nécessaire de tenir compte de la phase. En accumulant le signal transmis par le miroir avant sur un grand nombre de passe, on obtient le signal simulé du spectre sortant à l'avant des échantillons avec miroirs. Cette simulation ne suppose donc aucune amplification par émission stimulée du signal émis de façon spontanée.

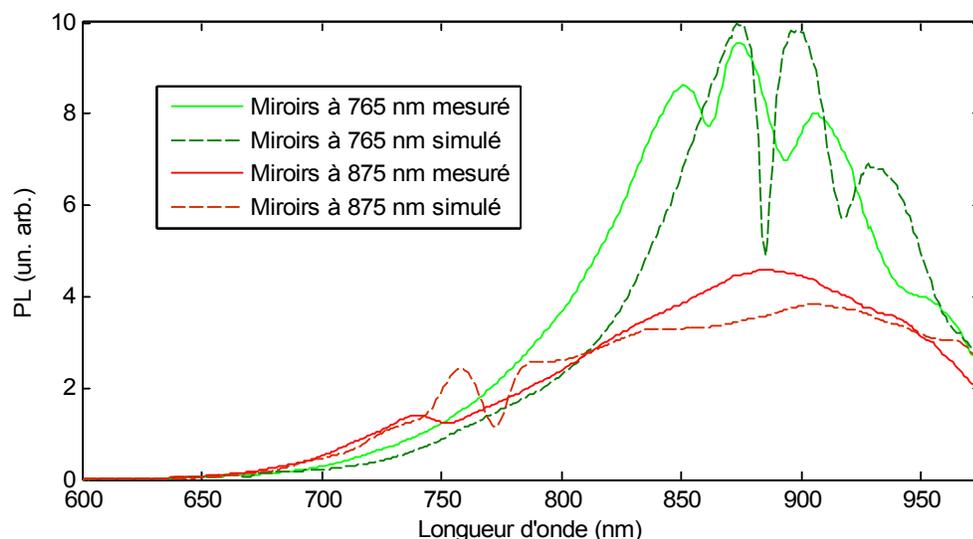


Figure 3.12 Spectres de photoluminescence réels et simulés pour échantillons avec miroirs. Simulations basées sur un modèle tenant compte de l'émission spontanée et de l'absorption par les nanocristaux et de la transmittance des miroirs.

La figure 3.12 compare les spectres calculés par notre modèle pour les échantillons avec miroirs aux spectres de PL mesurés. On constate un accord approximatif entre les simulations et les spectres de PL mesurés. Dans le cas de l'échantillon avec miroirs centrés à 765 nm, l'intensité maximale et l'allure générale du spectre est respectée. On peut voir que l'émission mesurée entre 750 et 850 nm est plus élevée que celle de la simulation. Aussi, la baisse d'intensité entre les oscillations est plus prononcée dans la simulation. Si cette baisse d'intensité prononcée était présente dans le spectre réel, la résolution spectrale de notre montage serait suffisante pour l'observer. Pour l'échantillon avec miroirs à 875 nm, on voit que l'oscillation présente dans la simulation entre 745 et 785 nm ne se retrouve pas dans le spectre réel. De plus, on voit que la simulation a une forme plus plate autour de 875 nm. Étant donné la simplicité du modèle utilisé pour la simulation, l'accord raisonnable entre les simulations et les spectres réels montre que les données des différentes mesures sont relativement consistantes et que les pertes, ainsi que

la réflectance des miroirs, sont en grande partie responsables de la forme des spectres de PL.

Nous avons calculé les rapports de signal pour les spectres simulés avec et sans miroir afin de les comparer aux rapports pour les spectres de PL mesurés. Superposés aux courbes de transmission des miroirs, les ratios réels et simulés permettent d'évaluer l'effet réel et attendu des miroirs sur la PL.

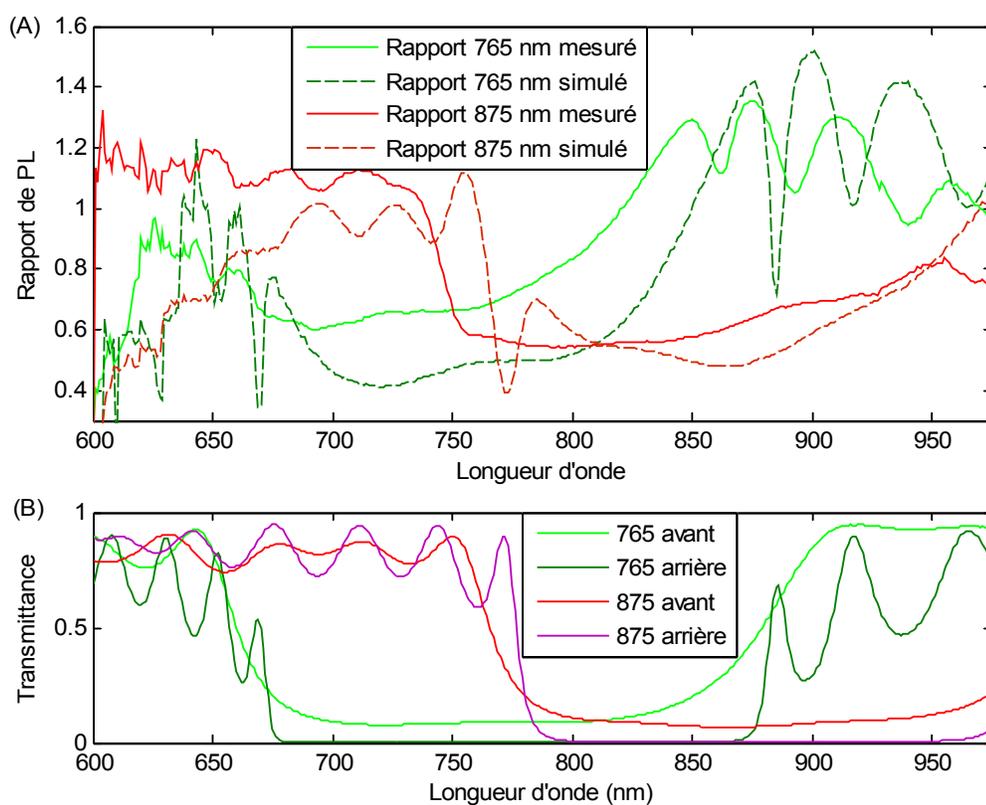


Figure 3.13 (A): Rapports de PL mesurés et simulés pour les échantillons avec miroirs. (B): Transmittances des miroirs avant et arrière centrés à 765 nm et 875 nm.

Comme c'est le cas pour les spectres de PL, l'allure des ratios simulés est assez proche de celle des ratios réels. La figure 3.13 montre que le rapport des signaux mesurés

pour l'échantillon avec miroirs à 765 nm est plus grand que celui des signaux simulés dans la zone d'action maximale des miroirs, en plus d'être décalé vers le bleu par rapport à la simulation. Il est possible que la différence d'intensité soit le résultat d'un effet d'amplification de l'émission spontanée par l'émission stimulée. Comme nous le verrons à la section 4, les mesures avec excitation en mode pulsé semblent soutenir cette hypothèse.

Dans le cas de l'échantillon avec miroirs à 875 nm, on observe à la figure 3.13 que l'allure du rapport de signal simulé est semblable à celle du signal mesuré. Toutefois, la transmittance du miroir arrière montre une oscillation importante entre 745 nm et 785 nm comme dans le cas de la PL simulée. Cette oscillation est complètement absente du rapport réel. Il est possible que si le signal ne frappe pas toujours les miroirs au même angle on obtienne une atténuation des oscillations. On peut aussi constater que le rapport simulé est décalé vers le rouge comparé au rapport réel à partir de 800 nm. Pour cet échantillon, l'accord entre les ratios réel et simulé est moins bon que pour l'échantillon avec miroirs à 765 nm. Cependant, le rapport simulé est assez proche en intensité du rapport mesuré, non seulement dans la zone de réflexion maximale (780 à 975 nm), mais aussi en dehors. Il semble donc que dans ce cas, on peut conclure qu'il n'y a pas d'amplification nette, du moins dans le régime de puissances de pompage que nous avons testé, mais qu'il est possible que l'émission stimulée compense partiellement l'absorption.

4 Mesures de photoluminescence avec excitation pulsée

Dans ce chapitre, nous décrirons d'abord le montage de PL avec excitation pulsée. Nous poursuivrons par la présentation ainsi que l'analyse de mesures de PL résolue en temps (PLT). Finalement, nous analyserons la dépendance de la PL résolue en temps ou intégrée durant toute la durée de la décroissance sur la fluence par impulsion d'excitation.

4.1 Montage expérimental de PL avec excitation pulsée

Nous avons excité les échantillons à l'aide d'un laser titane-saphir pulsé avec des impulsions d'une durée d'environ 50 fs. L'utilisation d'impulsions ultra-brèves nous permet d'atteindre des fluences de pompage beaucoup plus grandes qu'en excitation continue tout en gardant une puissance moyenne similaire afin de minimiser le dommage aux échantillons. Nous avons utilisé une caméra CCD intensifiée (ICCD) afin de reconstruire un spectre de PL avec une résolution temporelle d'environ 500 ns. Le montage a été assemblé par le groupe de Carlos Silva et pour ces mesures a été opéré par Francis Paquin et moi-même.

Malheureusement, le système de détection ne permet pas de capter la PL à des longueurs d'ondes excédant 830 nm. À cause de cette contrainte et de la quantité de temps limitée dont nous disposons afin d'effectuer ces mesures, nous nous sommes concentrés sur les échantillons avec miroirs à 765 nm et sans miroir. Ceci nous a permis de prendre plus de mesures pour ces deux échantillons et donc de mieux cerner l'effet des miroirs sur

la dépendance temporelle de la PL et sur la variation de la PL en fonction de la fluence de pompage dans les régimes atteignables à l'aide du laser pulsé.

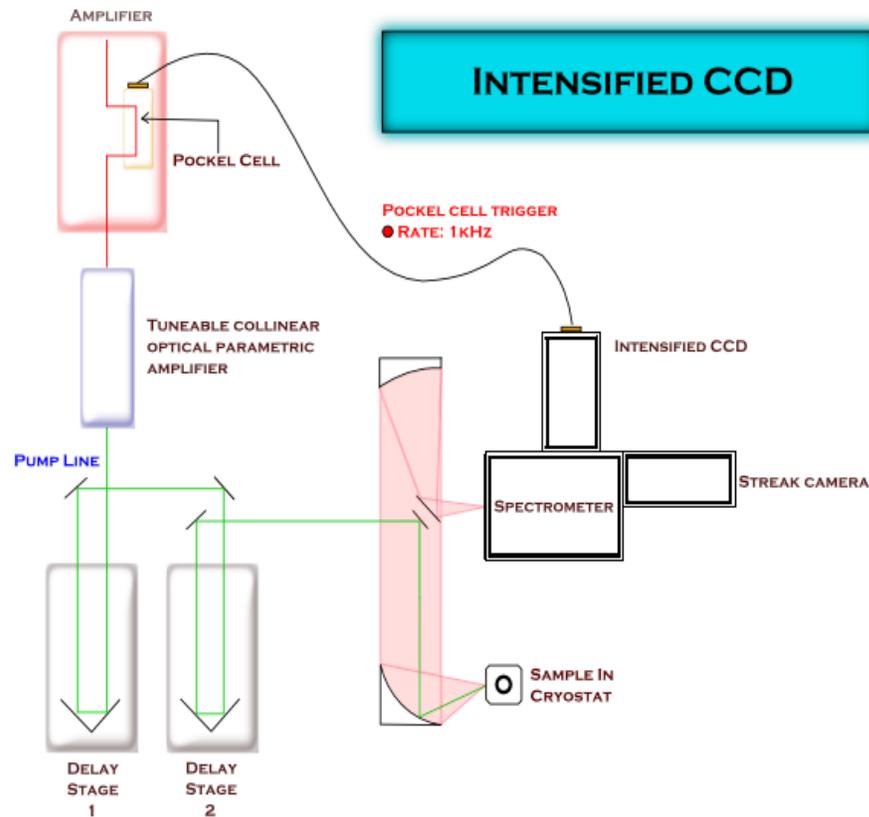


Figure 4.1 Schéma du montage utilisé pour les mesures avec excitation à impulsions ultra-brèves et PL résolue en temps. [30]

La figure 4.1 illustre la disposition du montage utilisé. Le laser est ajustable en longueur d'onde, en intensité et durée des impulsions et en taux de répétition. Dans la configuration de base, le même miroir permet de diriger le faisceau d'excitation sur l'échantillon et de récolter la PL. Étant donné les difficultés que nous avons rencontrées avec l'alignement des échantillons, nous les avons laissés à l'air libre, sans utiliser le cryostat pour les refroidir. Comme le chauffage des échantillons fait diminuer l'intensité

de la PL, cela rend plus difficile de comparer les intensités à différentes fluences de pompage. Cependant, comme nos mesures avec excitation continue ainsi que la majorité des mesures de PL des nc-Si dans la littérature sont faites à température de la pièce sans refroidissement, nous évitons ainsi d'ajouter un facteur supplémentaire influant sur la PL.

4.2 Photoluminescence résolue en temps

Nous avons mesuré la dépendance temporelle de l'intensité de l'émission PL. Après excitation par une impulsion laser, les nanocristaux émettent pendant plusieurs centaines de μs . Au fur et à mesure que les excitons se recombinent (radiativement ou non), l'intensité de l'émission PL diminue avec un temps caractéristique de l'ordre de dizaines de μs . La forme de la dépendance temporelle peut typiquement être représentée par une exponentielle étirée: $I(t) = I_0 \exp(-(t/\tau)^\beta)$. Cette forme de décroissance pourrait s'expliquer par le transport dispersif des porteurs de charge dans le matériau [31].

Comme mentionné à la section 1.6, la désexcitation devrait être plus rapide en présence d'émission stimulée puisque la probabilité totale d'émission est la somme de la probabilité d'émission spontanée et de la probabilité d'émission stimulée.

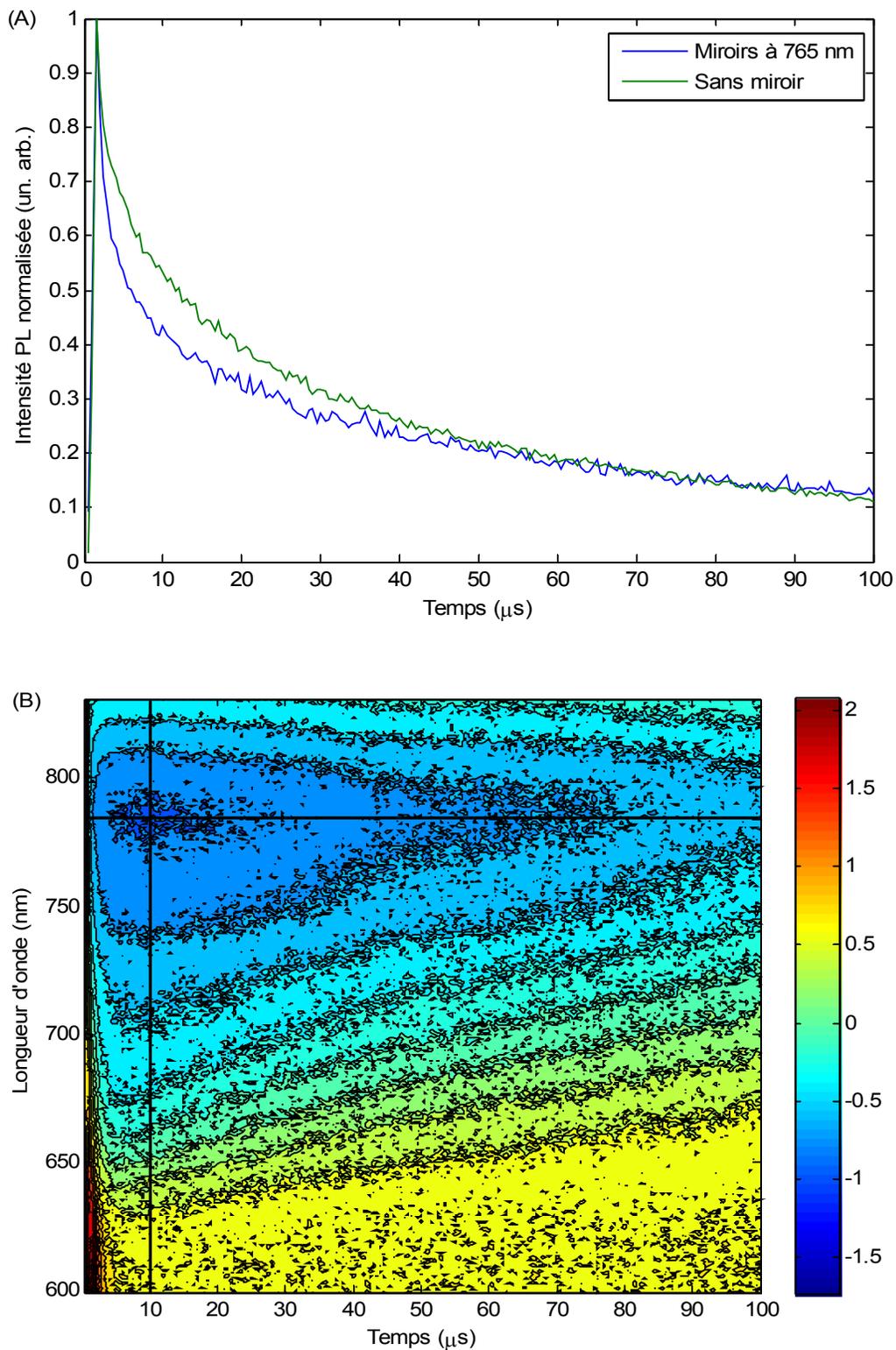


Figure 4.2 (A): Intensité PL normalisée en fonction du temps pour les deux échantillons à 785 nm (représentée par la ligne horizontale en (B)). (B): Image en fausses couleurs de $\log(I_{mir}/I_{nc})$. Excitation à 390 nm à une fluence de $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ par impulsion.

La figure 4.2 montre en (A) l'intensité PL normalisée pour les deux échantillons à une longueur d'onde de 785 nm, correspondant à la ligne horizontale en (B). En normalisant les signaux au maximum de leur intensité, on peut isoler l'effet des miroirs sur la signature temporelle de la PL. On constate que durant les 10 premières μs , le taux de décroissance de la luminescence est clairement plus élevé pour l'échantillon avec miroirs. Ensuite la différence entre les deux courbes commence à diminuer. À 100 μs , la PL de l'échantillon sans miroir est légèrement moins intense, mais il est possible que la soustraction du bruit ne soit pas parfaite et explique cette différence.

En (B) on illustre l'effet de la présence de miroirs sur l'échantillon. En représentant en fausses couleurs $\log(I_{\text{mir}}/I_{\text{nc}})$, où I_{mir} est l'intensité de l'échantillon avec miroirs et I_{nc} l'intensité de l'échantillon sans miroir, on voit la différence proportionnelle de signal entre les deux échantillons en fonction du temps. Cette différence est plus prononcée dans la gamme de longueurs d'onde où les miroirs agissent de manière maximale, ce qui nous indique que les miroirs sont la cause de cet effet. L'intensité PL diminue plus rapidement dans l'échantillon avec miroirs, avec pour résultat que leur rapport d'intensité est minimal entre environ 10 et 15 μs . Ensuite, la décroissance de la PL continue de faire diminuer le signal de l'échantillon sans miroir et la différence s'atténue.

L'effet des miroirs sur la décroissance de la PL est centré à environ 785 nm. En s'éloignant de cette longueur d'onde, le rapport d'intensité PL des deux échantillon varie moins dans le temps. La gamme de longueurs d'onde où la décroissance est accélérée par la présence des miroirs correspond assez bien à celle où l'émission mesurée en continu pour le même échantillon est plus grande que pour la simulation présentée à la section 3.6.

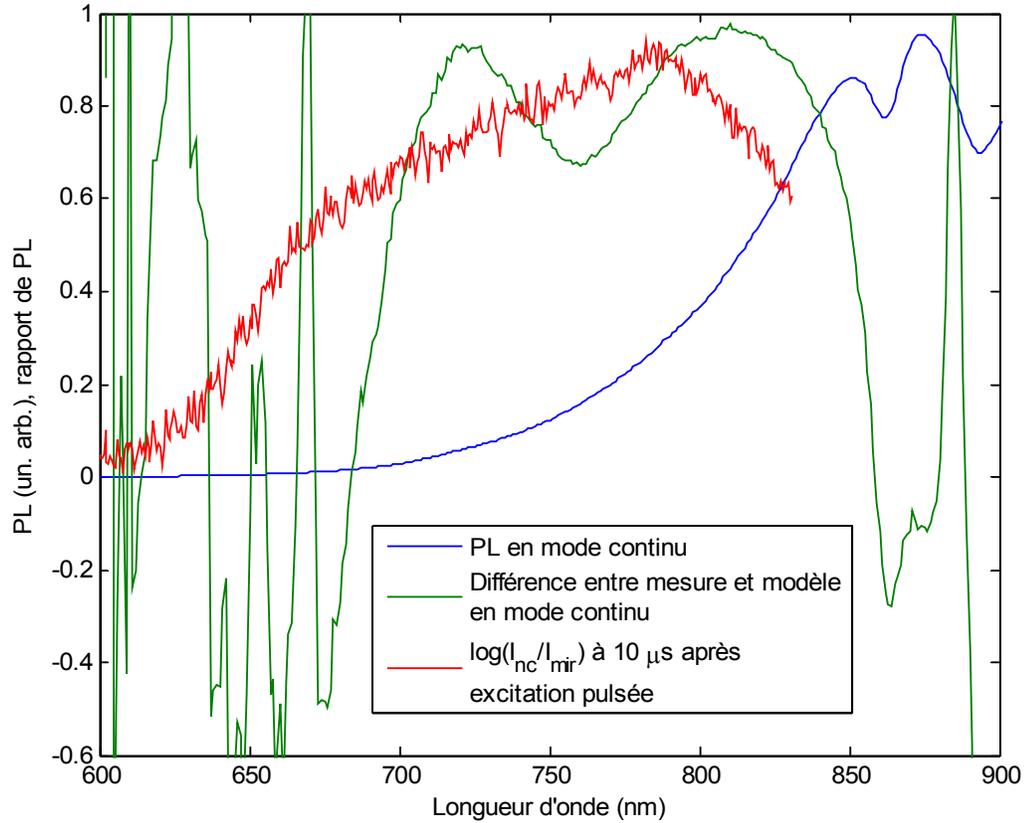


Figure 4.3 Comparaison de la différence proportionnelle entre la PL mesurée et celle calculée par notre modèle pour l'échantillon avec miroir à 765 nm (en vert) et $\log(I_{nc}/I_{mir})$ à 10 μ s (représenté par la ligne verticale à la figure 4.2 (B)) après excitation pulsée (en rouge). L'intensité PL en mode d'excitation continu pour l'échantillon avec miroirs à 765 nm est superposée comme référence (en bleu).

La figure 4.3 montre une tranche de la figure 4.2 (B) prise à 10 μ s (représentée par la ligne vertical en 4.2 (B)) et inversée de manière à ce que la différence entre les échantillons à ce temps soit positive. Cette courbe (en rouge) correspond ainsi à une indication de l'augmentation du taux de décroissance de la PL en présence des miroirs. Superposés à cette courbe sont le spectre de PL mesuré avec excitation continue (en bleu) et $(I_{Mes}-I_{Mod})/I_{Mes}$ (en vert), où I_{Mes} est l'intensité mesurée en continu et I_{Mod} l'intensité prédite par le modèle sans gain. En bas de 675 nm, la différence proportionnelle entre la PL

mesurée et prédite semble attribuable au bruit, puisqu'on divise par une intensité très faible. La zone entre 700 nm et 850 nm où il y a une différence positive significative entre la mesure et la simulation correspond relativement bien à une différence importante en PLT à 10 μ s attribuable à l'effet de la cavité optique. On voit que la différence en PLT décroît relativement rapidement au delà de 785 nm, bien que la réflectance des miroirs reste stable jusqu'à environ 800 nm. Il est possible que cela indique que l'effet des miroirs sur la décroissance de la PL soit plus faible pour les nanocristaux de plus grande taille, puisque ceux-ci sont responsable pour l'émission à de plus grandes longueurs d'onde.

4.3 Dépendance de la PL sur la fluence d'excitation

Il est possible que la décroissance initiale plus rapide de la PL en présence des miroirs indique la présence d'émission stimulée comme phénomène contribuant à la PL. Mais d'autres processus tels que la recombinaison bimoléculaire des excitons pourrait être responsable de l'accélération de la décroissance de la PL. Afin d'explorer cette possibilité, nous avons mesuré la décroissance temporelle à plusieurs fluences de pompage. En effet, si la recombinaison bimoléculaire est responsable de l'accélération de la décroissance temporelle en présence de miroirs, une augmentation de la fluence d'excitation devrait donner approximativement le même effet sur l'échantillon sans miroir.

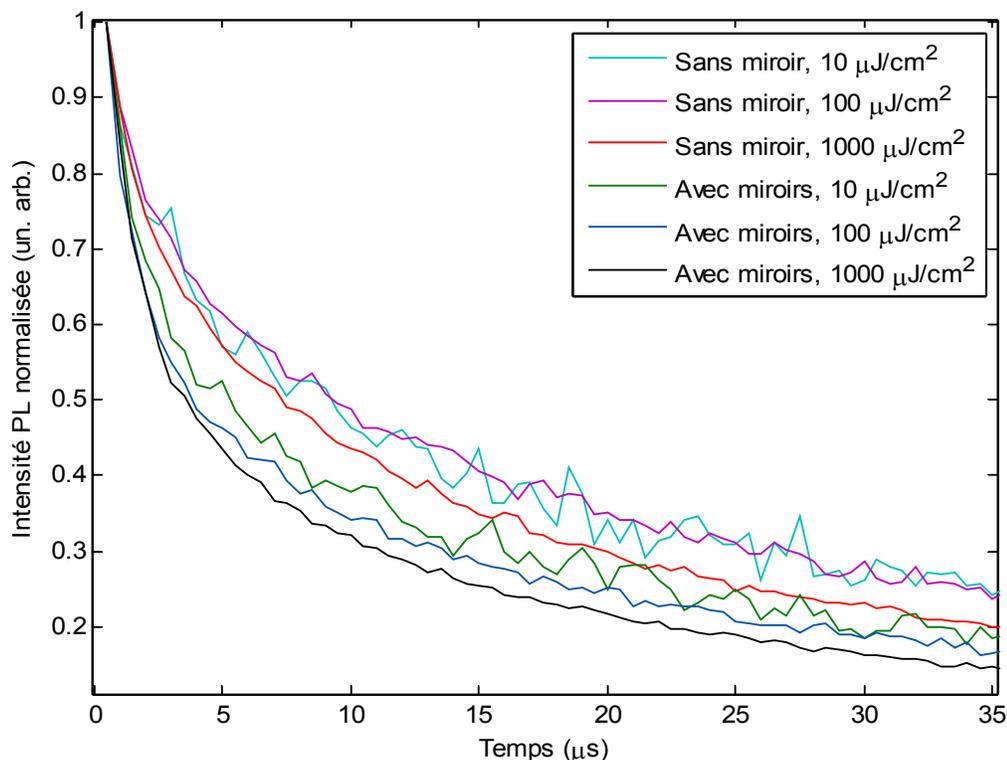


Figure 4.4 PL à 770 nm résolue en temps en fonction de la fluence par impulsion d'excitation pour les échantillons avec miroirs à 765 nm et sans miroir. Excitation à 390 nm avec une durée d'impulsion d'environ 50 fs et un taux de répétition de 1 kHz.

La figure 4.4 montre la dépendance temporelle pour plusieurs fluences à 770 nm. À une fluence donnée, la PL avec miroirs décroît toujours plus rapidement que sans miroir. Comme nous l'avons remarqué lors de la discussion de la figure précédente, l'effet semble se manifester surtout entre 0 et 10 μs. En observant les courbes correspondant à l'échantillon avec miroirs, on voit qu'à mesure que la fluence augmente, la PL décroît plus rapidement. Pour l'échantillon sans miroir, les courbes correspondant à 10 et 100 μJ/cm² ont un taux de décroissance similaire alors que celle à 1000 μJ/cm² décroît plus rapidement.

La présence des miroirs a un effet considérablement plus prononcé sur le taux de décroissance que l'augmentation de la fluence de pompage. L'échantillon avec miroirs à une fluence de $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ a une décroissance plus rapide que l'échantillon sans miroir à une fluence de $1000 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. De plus, l'effet des miroirs semble se manifester plus rapidement que celui de l'augmentation de la fluence. Effectivement, dès le début de la décroissance on observe une démarcation rapide entre les deux échantillons alors que les courbes pour des fluences de pompage différentes se séparent plus progressivement.

On peut conclure d'après ces mesures que la recombinaison bimoléculaire à elle-seule ne peut expliquer l'effet des miroirs. En effet, s'il s'agissait simplement de recombinaison bimoléculaire, l'ajout de miroirs devrait correspondre tout au plus à une augmentation d'un facteur 10 de la fluence puisque le signal fait de l'ordre de 10 passes dans l'échantillon.

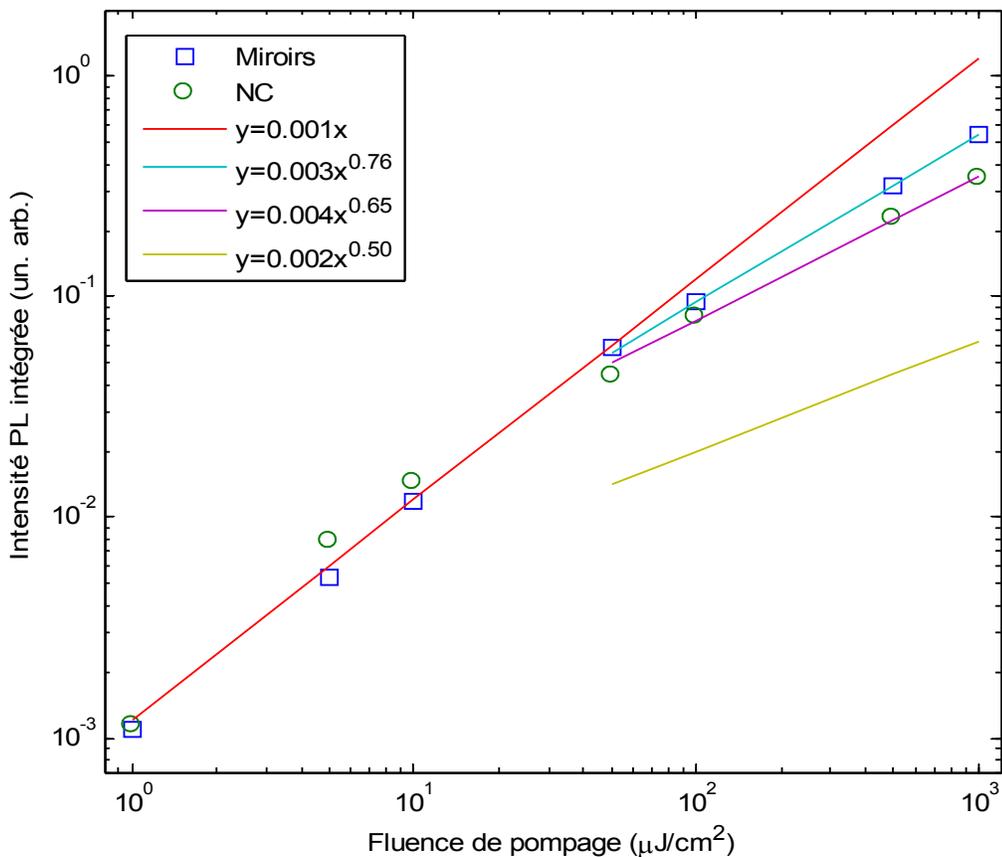


Figure 4.5 Intensité PL intégrée en fonction de la fluence par impulsion d'excitation pour les échantillons avec miroirs à 765 nm et sans miroir. La taille des symboles représente l'erreur estimée entre les deux groupes de données.

On peut voir à la figure 4.5 l'intensité PL intégrée en fonction de la fluence par impulsion laser en échelle log-log. L'incertitude sur l'intensité entre les deux groupes de données est représentée par la taille des symboles. En effet, il est très difficile de reproduire, par exemple, l'alignement exact en passant d'un échantillon à un autre. L'erreur à l'intérieur d'un même groupe de données est beaucoup plus petite puisque pour changer la fluence il suffit de changer un filtre neutre à travers lequel le laser passe à angle normal. Donc même si l'intensité relative entre les deux échantillons peut être inexacte, la pente pour un échantillon est beaucoup plus précisément connue. À basse fluence on

semble avoir un régime linéaire, mais on voit que pour les deux échantillons la croissance de la PL devient sous-linéaire assez rapidement. Jusqu'à $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ l'échantillon sans miroir a une intensité PL plus grande. Ensuite, on semble sortir du régime relativement linéaire et la PL augmente plus lentement. À partir de $50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, la PL de l'échantillon avec miroirs devient plus intense et semble saturer moins rapidement que l'échantillon sans miroir.

En ajustant une loi de puissance aux points où la progression de l'intensité PL devient sous-linéaire, on obtient une excellente corrélation avec les données. La PL de l'échantillon avec miroirs semble progresser selon un exposant de 0.76 ± 0.03 comparé à 0.65 ± 0.06 pour l'échantillon sans miroir. Ceci supporte notre interprétation des résultats de PLT. En présence d'émission stimulée, comme la probabilité totale d'émission est plus grande, les mécanismes de perte n'ont pas le temps de dissiper une aussi grande partie de l'énergie. Malgré le fait que la PL de l'échantillon avec miroirs croisse plus rapidement que celle de l'échantillon sans miroir, elle augmente tout de même de manière sous-linéaire. Si l'émission stimulée dominait la PL, on se serait attendu à une croissance sur-linéaire. D'un autre côté, la recombinaison bimoléculaire donnerait une croissance en racine carrée (représentée par la pente jaune à la figure 4.5). Il est donc possible que l'on ait affaire à une combinaison de phénomènes d'émission et de pertes. Entre autres, le chauffage de l'échantillon pourrait expliquer en partie la sous-linéarité de la croissance de la PL. L'ensemble des mesures avec excitation pulsée semble donc indiquer que l'émission stimulée est présente mais relativement faible dans nos cavités optiques.

Conclusion

Nous avons fabriqué des prototypes de cavités optiques en utilisant des nanocristaux de silicium et des miroirs diélectriques. Après avoir raffiné le design et le processus de fabrication, nous avons effectué des mesures de photoluminescence visant à déterminer si les cavités démontraient une amplification optique nette ou des modes d'émission stimulée.

Nos résultats montrent qu'en mode d'excitation continu, le signal de PL est plus faible dans les plages de longueur d'onde où les miroirs agissent, ce qui indique que les pertes sont plus grandes que le gain et donc qu'il n'y a pas d'amplification nette dans le régime de puissance que nous avons exploré. Nous avons utilisé les mesures de transmission des miroirs ainsi que de l'absorption dans les nanocristaux afin de simuler le signal PL des échantillons avec miroirs. Comme les spectres simulés sont assez proches des spectres réels, on peut conclure que les différentes mesures sont consistantes et donc que les résultats sont relativement fiables. Il reste que dans certaines plages, l'intensité mesurée est plus grande que l'intensité simulée, témoignant possiblement d'un effet d'amplification du signal émis spontanément. Au bilan, les pertes restent plus importantes que le gain.

En utilisant un laser pulsé avec des impulsions d'environ 50 fs, nous avons pu atteindre des fluences d'excitation beaucoup plus grandes que lors de l'excitation continue. Dans ce régime, des mesures de PL résolue en temps ont montré qu'en présence de miroirs, la décroissance de la PL se produit de manière significativement plus rapide. Nous

interprétons ceci comme une indication de la présence d'émission stimulée comme mécanisme contribuant à la PL. De plus, l'effet d'accélération de la décroissance se produit pour la même plage de longueurs d'onde où l'émission mesurée est plus grande que pour la simulation.

Nous avons également effectuée une étude de la dépendance de la PL sur la fluence par impulsion d'excitation. Ces mesures montrent que la croissance de l'intensité PL en fonction de la fluence de pompage est plus rapide en présence des miroirs. Cependant, comme cette croissance reste sous-linéaire, nous concluons que la PL n'est pas dominée par l'émission stimulée et que des mécanismes de pertes sont présents.

Afin de confirmer l'existence d'émission stimulée dans les nc-Si, il serait utile dans le futur de faire des mesures de type "pump and probe" ou photoréflectance sur les échantillons avec et sans miroir, ou de faire des mesures avec excitation pulsée et refroidissement des échantillons de manière à limiter les pertes et l'endommagement dus au chauffage des nanocristaux. Il serait également utile de vérifier l'effet de traitements tels que la passivation sur les pertes et l'efficacité de l'amplification. En améliorant le design des échantillons de manière à optimiser l'amplification et à minimiser les pertes, il pourrait être possible d'atteindre un régime où l'émission stimulée domine les mécanismes de pertes.

Annexe 1. Composition des filtres interférentiels

Filtres centrés à 765 nm						Filtres centrés à 875 nm					
Filtre avant			Filtre arrière			Filtre avant			Filtre arrière		
#	Matériau	Epaisseur [nm]	#	Matériau	Epaisseur [nm]	#	Matériau	Epaisseur [nm]	#	Matériau	Epaisseur [nm]
1	Nb2O5	95.0	1	Nb2O5	85.7	1	Nb2O5	12.1	1	Nb2O5	89.7
2	SiO2	145.1	2	SiO2	128.6	2	SiO2	30.5	2	SiO2	166.0
3	Nb2O5	106.1	3	Nb2O5	85.7	3	Nb2O5	115.6	3	Nb2O5	106.7
4	SiO2	31.2	4	SiO2	128.6	4	SiO2	28.4	4	SiO2	25.6
5	Nb2O5	108.2	5	Nb2O5	85.7	5	Nb2O5	15.1	5	Nb2O5	32.7
6	SiO2	137.9	6	SiO2	128.6	6	SiO2	733.1	6	SiO2	24.2
7	Nb2O5	83.0	7	Nb2O5	85.7	7	Nb2O5	22.2	7	Nb2O5	104.3
8	SiO2	134.2	8	SiO2	128.6	8	SiO2	12.1	8	SiO2	154.7
9	Nb2O5	87.0	9	Nb2O5	85.7	9	Nb2O5	139.8	9	Nb2O5	100.2
10	SiO2	157.7	10	SiO2	128.6	10	SiO2	27.4	10	SiO2	158.0
11	Nb2O5	200.5	11	Nb2O5	85.7	11	Nb2O5	110.6	11	Nb2O5	104.1
12	SiO2	180.7	12	SiO2	128.6	12	SiO2	164.1	12	SiO2	36.5
13	Nb2O5	146.8	13	Nb2O5	85.7	13	Nb2O5	106.9	13	Nb2O5	20.6
14	SiO2	52.0	14	SiO2	128.6	14	SiO2	162.5	14	SiO2	36.1
			15	Nb2O5	85.7	15	Nb2O5	23.4	15	Nb2O5	102.2
			16	SiO2	128.6	16	SiO2	28.1	16	SiO2	156.0
			17	Nb2O5	85.7	17	Nb2O5	16.9	17	Nb2O5	101.6
			18	SiO2	128.6	18	SiO2	161.3	18	SiO2	154.5
			19	Nb2O5	85.7	19	Nb2O5	102.9	19	Nb2O5	103.9
			20	SiO2	128.6	20	SiO2	161.5	20	SiO2	39.0
			21	Nb2O5	85.7	21	Nb2O5	114.3	21	Nb2O5	17.6
			22	SiO2	128.6	22	SiO2	38.4	22	SiO2	41.7
			23	Nb2O5	85.7	23	Nb2O5	24.7	23	Nb2O5	102.3
			24	SiO2	128.6	24	SiO2	26.4	24	SiO2	154.4
			25	Nb2O5	85.7	25	Nb2O5	301.8	25	Nb2O5	102.4
			26	SiO2	128.6	26	SiO2	31.8	26	SiO2	152.5
			27	Nb2O5	85.7	27	Nb2O5	21.9	27	Nb2O5	105.5
			28	SiO2	128.6	28	SiO2	28.1	28	SiO2	31.9
			29	Nb2O5	85.7	29	Nb2O5	221.7	29	Nb2O5	24.1
			30	SiO2	128.6	30	SiO2	72.8	30	SiO2	32.2
			31	Nb2O5	85.7				31	Nb2O5	108.2
			32	SiO2	128.6				32	SiO2	154.6
			33	Nb2O5	85.7				33	Nb2O5	101.8
									34	SiO2	175.8
									35	Nb2O5	16.2
									36	SiO2	97.3
Total	1665.4		Total	3515.1		Total	3056.1		Total	3234.9	

Références

- [1] Bhattacharya, P. (1994) ‘Semiconductor Optoelectronic Devices’, *Prentice-Hall*.
- [2] Pavesi, L., Dal Negro, L., Mazzoleni, C., Franzó, G. and Priolo, F. (2000) ‘Optical gain in silicon nanocrystals’, *Nature*, Vol. 408, p.440.
- [3] Fauchet, P.M., Ruan, J., Chen, H., Pavesi, L., Dal Negro, L., Cazzanelli, M., Elliman, R.G., Smith, N., Samoc, M. and Luther-Davies, B. (2005) ‘Optical gain in different silicon nanocrystal systems’, *Opt. Mater.*, Vol. 27, p.745.
- [4] Jaiswal, S.L., Simpson, J.T., Withrow, S.P., White, C.W. and Norris, P.M. (2003) ‘Design of a nanoscale silicon laser’, *Appl. Phys. A*, Vol. 77, p.57.
- [5] Canham, L.T. (1990) ‘Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers’, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(10): p. 1046-1048.
- [6] Kabashin, A.V. and Meunier, M. (2003) ‘Visible photoluminescence from nanostructured Si-based layers produced by air optical breakdown on silicon’, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, p.1619.
- [7] Ossicini, S., Pavesi, L. and Priolo, F. (2003) ‘Light Emitting Silicon for Microphotonics’, *Springer Tracks in Modern Physics*, Vol. 194. Berlin.
- [8] Iacona, F., Franzò, G. and Spinella, C. (2000) ‘Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals’, *J. Appl. Phys.*, Vol. 87, p.1295.
- [9] Kabashin, A.V., Sylvestre, J.P., Patskovsky, S. and Meunier, M. (2002) ‘Correlation between photoluminescence properties and morphology of laser-ablated Si/SiO_x nanostructured films’, *J. Appl. Phys.*, Vol. 91, p.3248.

- [10] Lockwood, D.J., Grom, G.F., Tsybeskov, L., Fauchet, P.M., Labbé, H.J., McCaffrey, J.P. and White Jr., B. (2001) 'Self-organization and ordering in nanocrystalline Si/SiO₂ superlattices', *Physica E*, Vol. 11, p.99.
- [11] Ziegler, J.F., Biersack, J.P. and Littmark, U. (1985) 'The Stopping and Range of ions in Solids', *Pergamon Press*.
- [12] Ross, G.G., Barba, D. and Martin, F. (2008) 'Structure and luminescence of silicon nanocrystals embedded in SiO₂' *International Journal of Nanotechnology*, **5**(9-12): p. 984-1017.
- [13] Garrido, B., López, M., Pérez-Rodríguez, A., García, C., Pellegrino, P., Ferré, R., J.A., Morante, J.R., Bonafos, C., Carrada, M., Claverie, A., de la Torre, J. and Souifi, A. (2004) 'Optical and electrical properties of Si-nanocrystals ion beam synthesized in SiO₂', *Nucl. Instrum. Meth. B*, Vol. 216, p.213.
- [14] Inokuma, T., Wakayama, Y., Muramoto, T., Aoki, R., Kurata, Y. and Hasegawa, S. (1998) 'Optical properties of Si clusters and Si nanocrystallites in high-temperature annealed SiO_x films', *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, p.2228.
- [15] Wang, Y.Q., Smirani, R. and Ross, G.G. (2006) 'The formation mechanism of Si nanocrystals in SiO₂', *J. Cryst. Growth*, Vol. 294, p.486.
- [16] Wilkinson, A.R. and Elliman, R.G. (2003) 'Kinetics of H₂ passivation of Si nanocrystals in SiO₂', *Physical Review B*, **68**(15): p. 155302.
- [17] Cheylan, S., Langford, N. and Elliman, R.G. (2000) 'The effect of ion-irradiation and annealing on the luminescence of Si nanocrystals in SiO₂', *Nucl. Instrum. Meth. B*, Vols. 166–167, p.851.

- [18] Chelikowsky, J.R. and Cohen, M.L. (1976) ‘Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors’, *Physical Review B*, **14**(2): p. 556.
- [19] Chen, X., Zhao, J., Wang, G. and Shen, X. (1996) ‘The effect of size distribution of Si nanoclusters on photoluminescence from ensembles of Si nanoclusters’, *Phys. Lett.*, Vol. A212, p.285.
- [20] Kanemitsu, Y., et al. (1993), ‘Visible Photoluminescence from Oxidized Si Nanometer-Sized Spheres - Exciton Confinement on a Spherical-Shell’, *Physical Review B*, 1993. **48**(7): p.4883-4886.
- [21] Wolkin, M.V., et al., Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen. *Physical Review Letters*, 1999. **82**(1): p. 197-200.
- [22] Shimizu-Iwayama, T., Kurumado, N., Hole, D.E. and Townsend, P.D. (1998) ‘Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation’, *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, p.6018.
- [23] Stéphane Larouche and Ludvik Martinu, ‘OpenFilters: open-source software for the design, optimization, and synthesis of optical filters’, *Applied Optics*, vol. 47, no. 13, 2008, pp. C219-C230.
- [24] Abelès F. (1950), ‘Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces’, *Ann. Phys. (Paris)* **5**, 596–640, 706–782.
- [25] Stéphane Larouche, Thèse de doctorat à l'école Polytechnique de Montréal.
- [26] Siegman, A. E. (1986) ‘Lasers’, *University Science Books*
- [27] Barba, D., Koshel D., résultats non-publiés.

- [28] Schéma de Chabha Dahmoune
- [29] Barba, D., Koshel, D., Martin, F., Ross, G.G. 'Photodeterioration of the silicon nanocrystal emission', soumis à *J. Appl. Phys.*
- [30] Schéma de Francis Paquin
- [31] Scher, H., Shlesinger, M.F. and Bendler, J.T. (1991) 'Time-scale invariance in transport and relaxation', *Phys. Today*, Vol. 44, p.26.