



HAL
open science

NANOPARTICULES DE SILICIUM ET IONS ERBIUM POUR L'AMPLIFICATION OPTIQUE.

Antoine Al Choueiry

► **To cite this version:**

Antoine Al Choueiry. NANOPARTICULES DE SILICIUM ET IONS ERBIUM POUR L'AMPLIFICATION OPTIQUE.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT: . tel-00333585

HAL Id: tel-00333585

<https://theses.hal.science/tel-00333585>

Submitted on 23 Oct 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE
présentée
devant l'**UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1**
pour l'obtention
du **DIPLOME DE DOCTORAT**
(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le **25 septembre 2007**

par

M. Antoine AL CHOUEIRY

**NANOPARTICULES DE SILICIUM ET IONS ERBIUM POUR
L'AMPLIFICATION OPTIQUE.**

Directeurs de thèse Mme Anne-Marie JURDYC et M. Bernard JACQUIER

JURY:

Président : Mme. Marie-France JOUBERT
Rapporteurs : Mme. Fabienne PELLE
M. Christophe DELERUE
Examineurs : Mme. Anne-Marie JURDYC
M. Bernard JACQUIER
M. Fabrice GOUBILLEAU

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur J. LIETO

M. le Professeur D. SIMON

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT

Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

A ma famille,

Mirella,

mes amis.

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physico Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) à Lyon. Je remercie Mme Marie-France JOUBERT et M. Christian PEDRINI de m'y avoir accueillis et permis ainsi la réalisation de cette thèse.

Mme Anne-Marie JURDYC a assuré la direction de ma thèse. Au cours de ces trois années elle était toujours présente pour me soutenir et d'éclaircir les moments d'obscurité de mon travail. J'apprécie énormément la confiance et la liberté qu'elle m'a accordée. Merci Anne-Marie.

J'exprime une profonde reconnaissance à M. Bernard Jacquier pour l'intérêt qu'il a apporté à ce travail. Son écoute, ses encouragements et ses conseils sont pour une grande part dans ce travail.

Mme Fabienne PELLE et M. Christophe DELERUE ont accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de mon travail. Leurs critiques et remarques ont contribué à l'enrichissement de ce travail.

Je tiens à remercier M. Fabrice GOURBILLEAU d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Je le remercie également pour nous avoir fourni les échantillons nécessaires à ce travail.

Je voudrais remercier tous les permanents du LPCML pour l'excellente ambiance de travail. Je remercie en particulier M. Stephan GUY pour sa disponibilité et ses aides précieuses.

J'exprime une sincère sympathie pour tous mes collègues et amis doctorants. Je remercie en particulier Romain PERETTI, Philippe ANFRE, Théophile VAUTEY, Arnaud CERAYON, Vincent Le BIHAN, Guillaume BURATO pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée au cours de ces trois années. Un grand merci aussi à Marta Schawovich et Anna Stoita.

J'exprime ma gratitude envers mes amis les plus proches : Georges, Joseph (Zouzou), Rony, Elie, Sanaa, Mireille, Alice, Jules, Hani, Houssam, Jean, Khaled, Elie, Marie, Ziad, Joseph et Juliette, Mohamad... et tous et tout ceux dont les noms n'ont pas été cités et qui, de près ou de loin, m'ont soutenu pendant ces trois années de thèse.

Je finirai en remerciant tous les membres de ma famille pour leur soutien et leur amour inconditionnel qu'ils m'ont toujours démontré au long de ma vie.

Tables des matières

| | |
|--|--------------|
| Introduction..... | 1 |
| 1. Etude Bibliographique | |
| 1.1 Introduction..... | 6 |
| 1.2 Etude spectroscopique des systèmes Si : Er³⁺ | 9 |
| 1.2.1. Silicium massif : Er ³⁺ | 9 |
| 1.2.2. Silicium nanométrique : Er ³⁺ | 10 |
| 1.2.2.a. Processus d'excitation des ions Er ³⁺ par des Np-Si | 11 |
| 1.2.2.b. Durée du transfert d'énergie (Probabilité du transfert d'énergie)..... | 11 |
| 1.2.2.c. Np de silicium amorphes ou cristallines ?..... | 12 |
| 1.2.2.d. Distance d'interaction Np-Si : Er ³⁺ | 12 |
| 1.2.2.e. Taille limite des Np-Si transférant vers les ions Er ³⁺ | 12 |
| 1.2.2.f. Processus de désexcitation parasites du niveau ⁴ I _{13/2} des ions Er ³⁺ | 13 |
| 1.2.2.f.1. Transfert d'énergie par up conversion..... | 13 |
| 1.2.2.f.2. Transfert retour | 14 |
| 1.2.2.g. Nombre d'ions Er ³⁺ excitables par nanoparticule de silicium | 15 |
| 1.2.2.h. Nombre d'ions Er ³⁺ excités..... | 16 |
| 1.2.2.h.1. Désexcitation des ions Er ³⁺ par le processus Auger | 16 |
| 1.2.2.h.2. Absorption dans l'état excité (ESA) des ions Er ³⁺ | 16 |
| 1.2.2.h.3. Distance d'interaction entre les Np-Si et les ions Er ³⁺ | 17 |
| 1.3. Amplification optique | 18 |
| 1.3.1. Description physique | 19 |
| 1.3.2. Inversion de population et Gain | 20 |
| 1.3.3. Amplification dans les systèmes codopés Np-Si : Er ³⁺ | 21 |
| 1.3.3.a. Gain on-off..... | 21 |
| 1.3.3.b. Limitation..... | 22 |
| 1.3.3.b.1. Absorption résiduelle dans l'infrarouge des Np-Si..... | 22 |
| 1.3.3.b.1.1. Absorption dans le gap dans le silicium massif..... | 22 |
| 1.3.3.b.1.2. Absorption dans des couches minces contenant des Np-Si. | 23 |
| 1.3.3.b.2. Diffusion Rayleigh due aux Np-Si..... | 25 |
| 1.4. Conclusion | 27 |
| 1.5. Références | 29 |

| | |
|--|--------------|
| 2. Aspects expérimentaux..... | |
| 2.1. Couches composites et multicouches codopées Np-Si : Er³⁺ | 33 |
| 2.1.1. Introduction..... | 33 |
| 2.1.2. Principe de la méthode de pulvérisation magnétron réactive radiofréquence | 34 |
| 2.1.2.a. Pulvérisation cathodique | 34 |
| 2.1.2.b. Magnétron | 35 |
| 2.1.2.c. Réactive..... | 36 |
| 2.1.2.d. Radiofréquence | 36 |
| 2.1.3. Elaboration des multicouches | 37 |
| 2.1.3.a. Substrat..... | 37 |
| 2.1.3.b. Traitement thermique..... | 37 |
| 2.1.3.c. Descriptions des échantillons | 38 |
| 2.1.3.d. Estimation de la concentration des Np-Si..... | 39 |
| 2.1.4. Echantillon élaboré par l'équipe de Fujii..... | 39 |
| 2.2. Techniques de caractérisations..... | 39 |
| 2.2.1. Mesure d'absorption | 39 |
| 2.2.2. Mesures de Photoluminescence | 40 |
| 2.2.2.a. Excitation : | 41 |
| 2.2.2.b. Porte échantillon | 42 |
| 2.2.2.c. Cryogénie | 42 |
| 2.2.2.d. Détection | 42 |
| 2.2.2.e. Etalonnage du spectromètre. | 43 |
| 2.2.3. Mesure d'excitation de la Photoluminescence..... | 44 |
| 2.2.4. Mesures de durée de vie de Photoluminescence..... | 44 |
| 2.3. Références..... | 46 |
| | |
| 3. Environnement des ions Er³⁺ | |
| 3.1. Généralités :..... | 47 |
| 3.1.1. Structure vitreuse | 48 |
| 3.1.2. Elargissement des raies..... | 49 |
| 3.1.3. L'effet néphélauxétique | 50 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2. Environnement des ions Er³⁺ dans des couches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er³⁺ | 52 |
| 3.3. Spectroscopie de sélection de site | 53 |
| 3.3.1. Excitation non résonnante ou « FLN » (niveau ⁴ I _{11/2}) | 54 |
| 3.3.2. Excitation résonnante ou « RFLN » (niveau ⁴ I _{13/2})..... | 55 |
| 3.4. Résultats expérimentaux | 56 |
| 3.4.1. Affinement de raie de fluorescence par excitation non résonnante. | 56 |
| 3.4.2. Affinement de raie de fluorescence par excitation résonnante. | 62 |
| 3.5. Conclusion et perspectives : | 64 |
| 3.6. Références | 66 |
| | |
| 4. Transfert d'énergie entre Np-Si et ions Er³⁺ | 68 |
| 4.1. Généralités sur les transferts d'énergie | 68 |
| 4.1.1. Interaction dipôle-dipôle | 70 |
| 4.1.2. Interaction de type échange | 71 |
| 4.2. Déclins des ions donneurs (Np-Si) | 71 |
| 4.2.1. Déclin des Np-Si ne varie pas | 72 |
| 4.2.2. Déclin des Np-Si varie | 73 |
| 4.3. Déclin des ions accepteurs (Er³⁺) | 74 |
| 4.4. Modélisation du déclin des ions accepteurs (Er³⁺) : « Modèle d'Izeddin et Prokofiev » | 75 |
| 4.4.1. « Transfert rapide » suivie d'un transfert retour | 76 |
| 4.4.2. « Transfert lent » | 77 |
| 4.5. Résultats expérimentaux | 79 |
| 4.5.1. Premiers résultats expérimentaux | 79 |
| 4.5.2. Investigation du modèle « d'Izeddin et Prokofiev » | 82 |
| 4.6. Conclusion | 90 |
| 4.7. Références | 91 |

| | |
|--|------------|
| 5. Transfert d'énergie entre les ions Er³⁺ | |
| 5.1. Introduction | 92 |
| 5.2. Durée de vie du niveau ⁴I_{13/2} des ions Er³⁺ dans des multicouches de silice codopée par des Np-Si et ions Er³⁺ | 92 |
| 5.3. Processus d'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) | 93 |
| 5.3.1. Principe | 94 |
| 5.3.2. Détermination du taux d'inversion des ions Er ³⁺ | 96 |
| 5.3.3. Résultats expérimentaux | 96 |
| 5.4. Diffusion de l'énergie d'excitation | 97 |
| 5.4.1. Diffusion seule : | 98 |
| 5.4.2. Diffusion et relaxation : | 99 |
| 5.4.3. Diffusion relaxation et transfert. | 99 |
| 5.4.4. Modèle de Yokota Tanimoto | 100 |
| 5.4.5. Variation de la durée de vie en fonction de la température dans le cas de la diffusion d'énergie | 101 |
| 5.5. Résultats expérimentaux. | 103 |
| 5.5.1. Durée de vie du niveau ⁴ I _{13/2} des ions Er ³⁺ en fonction de la température. | 103 |
| 5.5.2. Ajustement des déclins de photoluminescence : Modèle de Yokota et Tanimoto. | 107 |
| 5.6. Conclusion et Perspectives. | 110 |
| 5.7. Bibliographie | 111 |
| | |
| Conclusion générale et Perspectives | 113 |
| Valorisation des compétences : un nouveau chapitre pour la thèse ® | 116 |

Introduction

Depuis quelques années, la fibre optique, après avoir supplanté le câble coaxial, est devenue un des moyens les plus utilisés pour transporter tous types de données (audio, vidéo, Internet). Ce choix est dû en particulier aux efforts soutenus des chercheurs dans le domaine des télécommunications optiques. Jusqu'au début des années 1990, l'amplification dans les lignes longues distances était assurée par des dispositifs optoélectroniques qui nécessitaient une conversion électrique-optique en entrée et optique-électrique en sortie ce qui limitait le débit des réseaux à celui des répéteurs-régénérateurs (2Gbit/s au mieux). L'avènement des amplificateurs à fibre optique dopée aux terres rares et en particulier à l'erbium (EDFA pour Erbium Doped Fiber Amplifier) a rendu possible le dépassement de ces débits dès le milieu des années 1990. Malgré les divers et importants avantages des EDFA, cette technologie souffre de certains problèmes qui la rendent relativement chère. En effet, les actuels EDFA sont formés de plusieurs composants : les sources d'excitation (diode laser à 980nm), le système électronique et le système de refroidissement pour contrôler la stabilité en longueur d'onde des sources d'excitation, les isolateurs optiques, les filtres de réjection de l'ASE (Amplified Spontaneous Emission), les filtres d'aplatissement du gain... De plus, pour obtenir un gain suffisant, plusieurs mètres de fibre de silice dopée par des ions Er^{3+} sont nécessaires, interdisant aux EDFA d'être des systèmes compacts. Actuellement, le développement d'amplificateurs optiques compacts appropriés pour l'intégration devient un challenge dans le secteur de l'optique intégrée. Avec leur petite taille et leur production massive, les guides d'onde amplificateurs optiques de courte longueur sont moins coûteux, et il est possible de les intégrer avec des fonctions passives sur un même substrat.

Il existe trois possibilités pour augmenter le gain dans les actuels systèmes d'amplification : soit augmenter la section efficace d'absorption et d'émission des ions Er^{3+} , soit la concentration des ions Er^{3+} dans la silice, soit la sensibilisation des ions Er^{3+} par un codopant (sensibilisateur) ayant une section efficace d'absorption plus importante que celle des ions Er^{3+} .

Pour la première solution, il a été montré qu'à cause de l'interaction relativement faible entre l'ion et son environnement vitreux, la section efficace d'absorption et d'émission de l'ion actif varie peu si l'on passe d'une matrice vitreuse à une autre^{1,2,3}. Toutefois, si l'on souhaite augmenter de manière significative la section efficace d'émission, on peut penser à

utiliser des vitrocéramiques. L'inconvénient des vitrocéramiques est qu'il devient très difficile d'obtenir un gain aussi large spectralement que celui obtenu avec des verres.

La deuxième solution a abouti à la formation de paires (couple de deux ions) et d'agrégats (regroupement de plusieurs ions actifs) d'ions Er^{3+} au-delà d'une concentration limite^{4,5}. La présence de ces clusters « tue » la luminescence à $1.53\mu\text{m}$ à cause de l'augmentation de l'interaction⁽⁶⁾ entre les ions Er^{3+} . Le dopage de la silice par des ions de terre rare reste le facteur limitant à cause de la faible solubilité des terres rares dans le réseau compact de la silice. Des solutions alternatives utilisant des matrices hôtes différentes de la silice comme les verres de fluorures, tellurite ou autres n'ont pas été retenues dans la pratique même si leurs performances sont tout à fait intéressantes. En effet, elles ne résolvent pas complètement les problèmes cités plus haut et engendrent d'autres soucis comme la connexion avec les fibres de ligne en silice.

La troisième solution consiste à incorporer l'erbium près d'un sensibilisateur qui aurait pour objectif d'absorber efficacement voir même non sélectivement le rayonnement d'une pompe large bande puis de transférer cette énergie vers les ions erbium. Parmi ces sensibilisateurs on cite : les ions Yb^{3+} (Ytterbium), les chromophores organiques, les ions métalliques (Ag^+) ou des nanoparticules de silicium (Np-Si).

Nous avons choisi de développer et analyser la faisabilité de la troisième solution proposée, le codopage de la silice par des Np-Si et des ions Er^{3+} . Mon projet de thèse se situait dans le cadre d'un contrat RMNT nommé Nanoscop (Nanoparticules de semi-conducteur pour dispositif d'amplification à fibres optiques). Ce contrat RMNT mis en place par le Ministère de la Recherche (Direction de la Technologie) regroupait des groupes de recherche publique (LPCML (Lyon), USTL (Lille), INSP (Paris VI) et le SPAM (CEA-Saclay)) ainsi que des partenaires industriels (Alcatel et DGTec). L'idée de Nanoscop est de préparer des Np-Si dopées par des ions Er^{3+} et d'incorporer ces derniers dans des préformes. Le challenge est de voir si les Np-Si gardent leur intégrité dans le processus de fibrage. Malheureusement, à l'heure actuelle aucune fibre de silice codopée par des Np-Si et des ions erbium n'a pu être élaborée. Dans la littérature, les projets européens Sinergia et Lancer proposaient une approche planaire, les Np-Si dopées par des ions Er^{3+} étaient fabriqués durant la croissance des couches de la structure planaire. A ce jour seul un gain brut (amplification du signal) a pu être observé. La problématique était la faible efficacité de conservation d'énergie à laquelle nous avons essayé d'apporter des explications. Pour cela nous avons pris contact et collaboré avec le laboratoire de Structure des Interfaces et Fonctionnalité des

Couches Minces (Sifcom Caen) qui nous a fourni des couches minces codopées par des nanoparticules de silicium et des ions erbium.

Sera-t-il possible d'obtenir un gain net dans des systèmes codopés par des Np-Si et des ions Er^{3+} ? Existe-t-il des processus physiques qui interdisent l'obtention du gain net ? Faut-il améliorer l'ingénierie de ces matériaux pour avoir du gain net ? Au cours de ma thèse j'ai abordé ces thèmes en essayant d'apporter des réponses. Je me suis intéressé à l'étude de l'environnement local des ions Er^{3+} , du transfert entre les Np-Si et les ions Er^{3+} et à la perte d'énergie des ions Er^{3+} excités et à.

Nous débuterons ce manuscrit par un chapitre rassemblant l'ensemble des résultats obtenus dans la littérature concernant les systèmes codopés par des Np-Si et des ions Er^{3+} . Nous verrons que malgré le nombre important de publications, les processus d'excitation et de désexcitation des ions Er^{3+} sont loin d'être totalement compris. Nous aborderons de même, deux limitations des systèmes codopés par des Np-Si et des ions Er^{3+} faiblement commentées dans la littérature : l'absorption résiduelle et la diffusion dues aux Np-Si.

Nous décrirons, dans le deuxième chapitre, la méthode d'élaboration des échantillons analysés ainsi que les dispositifs expérimentaux mis en œuvre lors de cette étude d'un point de vue technique mais aussi par l'aspect informatif qu'ils peuvent nous apporter.

Le troisième chapitre de la thèse abordera l'environnement des ions Er^{3+} dans des couches de silice en présence des Np-Si. Nous débuterons ce chapitre par un rappel concernant les propriétés des verres (approche microscopique) ainsi que les propriétés spectroscopiques des terres rares dans les verres. En deuxième partie, nous présenterons la démarche expérimentale choisie pour étudier l'environnement des ions Er^{3+} . Dans la dernière partie, nous allons déterminer la largeur inhomogène ainsi que la distribution de sites des ions Er^{3+} dans des couches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} .

Le quatrième chapitre sera consacré à la compréhension des processus d'interaction entre les Np-Si et les ions Er^{3+} . Dans la première partie, nous allons développer le cas du transfert direct (approche d'états localisés). Ensuite nous allons expliquer notre démarche et le choix d'analyser le déclin des ions donneurs (ions Er^{3+}). La dernière partie sera consacrée à l'interprétation de la dynamique du transfert.

Dans le dernier chapitre, nous allons expliquer l'origine de la non exponentialité des déclins à $1.5\mu\text{m}$ des ions Er^{3+} . Ainsi, en première partie, nous allons réaliser des expériences pour vérifier l'absence des phénomènes d'Addition de Photon par Transfert d'Énergie

(APTE). Dans la deuxième partie nous allons aborder et vérifier la présence du phénomène de migration d'énergie entre les ions Er^{3+} et des pièges.

Références

- ¹ W. J. Miniscalco, Erbium doped glasses for fiber amplifiers at 1500nm, *J. Ligh.Tech.* 9 234-250 (1991)
- ² W. L. Barnes, Absorption and emission cross section of Er³⁺ doped silica fibers, *IEEE J. Quant. Elect.* 27, 1004-1010 (1991)
- ³ A. Mori, Y. Ohishi, S. Sudo, Erbium doped tellurite glass fiber laser and amplifier. *Elect. Let.* 33 863-864 (1997)
- ⁴ J. L. Waganer, P. F. Wysocki, M. F. Dignonnet, H. J. Shaw, Effects of concentration and clusters in erbium-doped fiber lasers, *Opt. Let.* 18, 2014-2016 (1993).
- ⁵ T. Georges, E. Delevaque, M. Monerie, in optical amplifiers and their applications, Vol 17 OSA Technical Digest Series, paper WE4 (1992)
- ⁶ P. F. Wysocki, J. L. Waganer, M. F. Dignonnet, H. J. Shaw, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* 66, 1789 (1993)

1. Etude Bibliographique

Ce premier chapitre a pour but de présenter l'état de l'art actuel des systèmes codopés par des nanoparticules de silicium (Np-Si) et des ions erbium (Er^{3+}). En première partie, nous introduisons brièvement l'importance des ions Er^{3+} dans le domaine des télécommunications et l'intérêt d'utiliser des sensibilisateurs pour augmenter le rendement énergétique des amplificateurs. En deuxième partie, nous nous intéressons à un type particulier de sensibilisateur : les Np-Si. Nous présentons dans cette partie les principaux résultats permettant d'approfondir la compréhension du transfert d'énergie entre les Np-Si et les ions Er^{3+} . Nous consacrons la troisième partie sur la question du nombre d'ions Er^{3+} excitable/excités par une Np-Si/des Np-Si. Ce point particulier suscite beaucoup de vifs débats au sein de la communauté scientifique intéressée par les systèmes codopés par des Np-Si et des ions Er^{3+} . Dans la dernière partie nous abordons le sujet de l'amplification optique et nous nous focalisons sur deux limitations intrinsèques dues aux propriétés des Np-Si : l'absorption résiduelle dans l'infrarouge des Np-Si et la diffusion de la lumière par ces dernières.

1.1 Introduction

Les ions de terre rares, essentiellement l'erbium, ont joué un rôle crucial dans le développement de la technologie de télécommunication optique. Incorporés dans une matrice solide, les ions Er^{3+} se trouvent généralement sous la forme d'ions trivalents et présentent des niveaux d'énergie bien définis correspondant à la configuration électronique $4f^{12}$ de la couche 4f (Figure 1). En principe, les transitions à l'intérieur de la couche 4f, transitions entre états de même parité, sont interdites à l'ordre dipolaire électrique. Cependant l'influence du champ cristallin rend ces transitions permises sous la forme de transitions dipolaires électriques forcées. En effet la réduction de symétrie introduite par le champ cristallin permet le mélange des configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}5d$ qui relaxe la condition de parité. Cela est possible lorsque l'ion est situé dans un site non centro-symétrique. La transition entre le niveau $^4I_{13/2}$ et $^4I_{15/2}$ présente une émission à $1.53\mu\text{m}$, longueur d'onde correspondante au minimum d'atténuation d'une fibre de silice (de l'ordre de 0.2dB/Km à $1.55\mu\text{m}$).

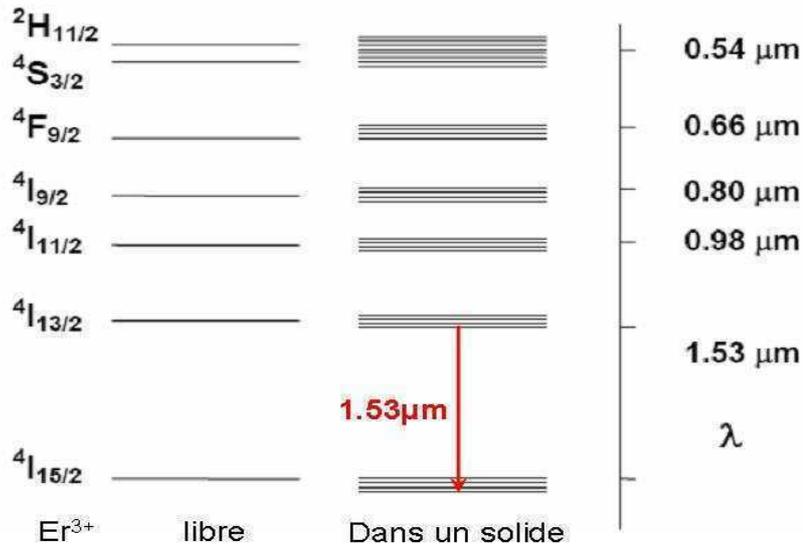


Figure 1 : diagramme des niveaux d'énergie des ions Er^{3+}

Au milieu des années 1990, les premiers amplificateurs optiques à base d'une fibre de silice et des ions Er^{3+} (EDFA) ont été mis en place¹. Une source laser continue intense est utilisée pour créer une inversion de population entre le niveau fondamental et le premier niveau excité afin d'amplifier, par émission stimulée, un signal télécom à $1.53\mu\text{m}$. Ces amplificateurs optiques sont indispensables pour compenser les différentes pertes rencontrées durant l'acheminement des signaux optiques. C'est probablement, grâce aux EDFA que les réseaux de télécommunication sont actuellement aussi développés.

Malgré tous les apports positifs que l'erbium offre à la technologie des télécommunications, l'erbium présente quelques inconvénients. On voit sur la Figure 2 le spectre d'absorption des ions Er^{3+} dans un verre. On remarque que ce spectre est constitué de différents pics relativement fins. Les longueurs d'onde des sources d'excitation optique doivent donc correspondre exactement à l'absorption des ions Er^{3+} . Actuellement les diodes laser à 980nm sont utilisées pour exciter les EDFA. De plus, comme les transitions électroniques dipolaires sont faiblement permises, les sections efficaces d'absorption et d'émission des ions Er^{3+} sont relativement faibles² (de l'ordre de 10^{-21}cm^2). De fortes densités de puissances de l'ordre de $1\text{kW}/\text{cm}^2$ de pompe sont donc nécessaires pour réaliser des inversions de population dans les EDFA. Les pompes doivent être de plus stabilisées thermiquement pour contrôler la longueur d'onde à cause de la distribution spectrale de

l'absorption. Afin d'éviter l'utilisation de ces pompes généralement très chères, une nouvelle approche est nécessaire : l'utilisation de sensibilisateurs à large bande spectrales.

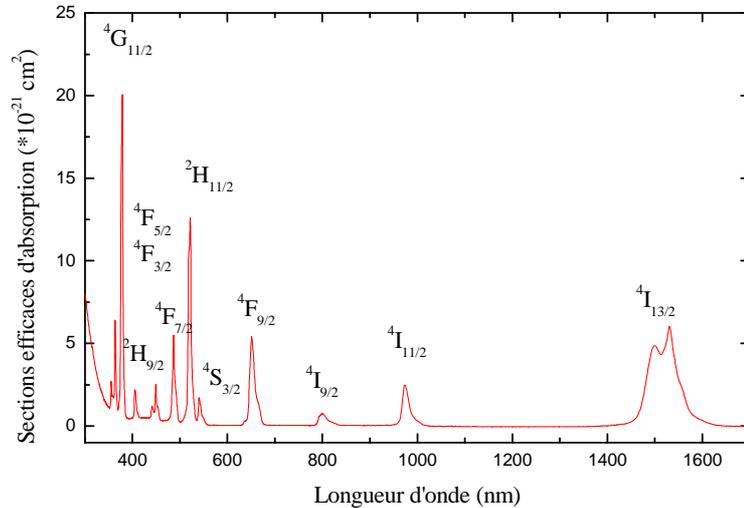


Figure 2 : spectre d'absorption des ions Er^{3+} dans un verre fluoré.

Un sensibilisateur possède une section efficace d'absorption plus grande que celle des ions Er^{3+} . Son rôle est de transférer l'énergie qu'il a absorbée vers les ions Er^{3+} . Si ce sensibilisateur possède un large spectre d'absorption, il pourra être excité par une source spectralement large comme des diodes électroluminescentes au lieu d'une source laser. On trouve dans littérature plusieurs études sur la sensibilisation des ions Er^{3+} . Nous distinguons principalement quatre catégories de sensibilisateur des ions Er^{3+} :

- 1) Terre rares : ytterbium³
- 2) Ions métalliques : Argent⁴ ou aluminium⁵
- 3) Nanoparticules de semiconducteur : nanoparticules de silicium (Np-Si)⁶ ou de germanium (Np-Ge)⁷
- 4) Chromophores organiques⁸

Les systèmes codopés par des Np-Si et des ions Er^{3+} ont reçu une attention particulière durant les dix dernières années. Ce chapitre sera dédié à une présentation de tous les travaux de recherche effectués sur des systèmes codopés par des Np-Si et des ions Er^{3+} .

1.2 Etude spectroscopique des systèmes Si : Er³⁺

1.2.1. Silicium massif : Er³⁺

Les systèmes silicium massif dopés par des ions Er³⁺ ont fait l'objet de plusieurs études^{9,10}. Implantés dans le silicium, les ions Er³⁺ génèrent des niveaux de défauts à 0.156meV en dessous du gap du silicium (le gap du silicium massif est égal à 1.12eV). En excitant le silicium optiquement ou électriquement on produit des porteurs qui seront piégés par les niveaux de défauts (~1300nm). Ces porteurs piégés peuvent se recombiner en transférant leur énergie vers les ions Er³⁺ par un « processus Auger » (interaction coulombienne). Malheureusement le processus inverse, la perte d'énergie des ions Er³⁺ par transfert d'énergie vers les niveaux de défauts, peut se produire. Ce transfert retour, « désexcitation Auger », a été proposé comme la cause principale de l'absence de luminescence des ions Er³⁺ à température ambiante¹¹ (voir Figure 3). Une façon de résoudre ce problème est d'augmenter le gap du silicium afin de diminuer la probabilité du transfert retour. Une des manières d'augmenter le gap est de doper le silicium par de l'oxygène¹² ou bien de diminuer la taille du silicium à des tailles nanométriques¹³ (silicium poreux ou Np-Si).

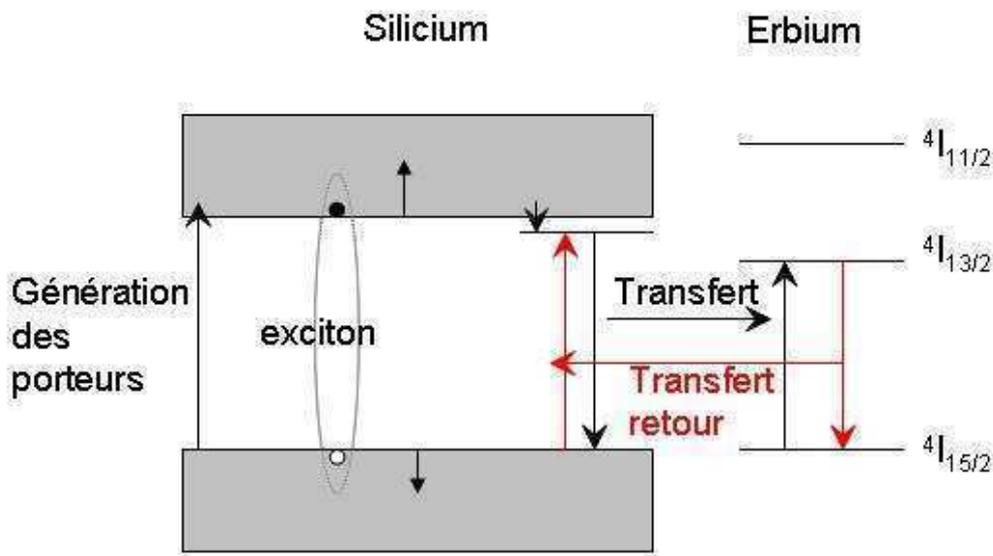


Figure 3 : Processus d'interaction entre le silicium massif et les ions Er³⁺.

1.2.2. Silicium nanométrique : Er^{3+}

Après l'observation d'un transfert d'énergie entre des microstructures de silicium et des ions Er^{3+} par Kenyon en 1994¹⁴, plusieurs publications ont présenté des résultats sur la sensibilisation des ions Er^{3+} par des nanoparticules de silicium^{15,16,17}. Tous ces travaux ont rapporté une augmentation de la section efficace effective d'excitation des ions Er^{3+} dans des couches codopées par des Np-Si et des ions Er^{3+} . La section efficace effective d'excitation est fonction de la section efficace d'absorption des Np-Si et de la probabilité du transfert Np-Si. On voit sur la Figure 4 une comparaison entre le spectre d'excitation des ions Er^{3+} dans deux couches de silice, une dopée par des Np-Si (diamètre des Np-Si=2.7nm) et l'autre sans Np-Si.

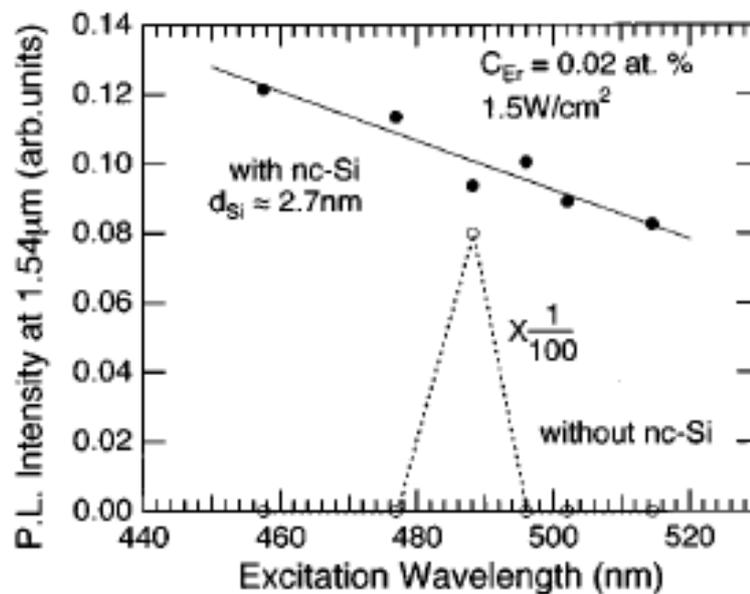


Figure 4 : Spectres d'excitation de la photoluminescence des ions Er^{3+} à $1.54\mu\text{m}$ dans une couche de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} et dans une couche de silice dopée uniquement par des ions Er^{3+} tirés de la référence ⁶.

Nous observons sur le spectre d'excitation des ions Er^{3+} en présence des Np-Si l'absence des pics fins et discrets des ions Er^{3+} et l'augmentation d'au moins deux ordres de grandeur du signal de photoluminescence. Le spectre d'excitation des ions Er^{3+} est semblable au spectre d'excitation des Np-Si¹⁸. D'après ces observations, il est clair que les ions Er^{3+} sont excités via les Np-Si. Une augmentation de quatre ordres de grandeur¹⁹ de la section efficace effective d'excitation des ions Er^{3+} a été reportée dans les couches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} par rapport aux couches de silice dopées uniquement par des ions Er^{3+} .

Notons que l'intensité d'émission à $1.53\mu\text{m}$ des ions Er^{3+} dans une couche de silice dopée par des Np-Si est 100 fois plus grande que celle dans une couche sans Np-Si.

1.2.2.a. Processus d'excitation des ions Er^{3+} par des Np-Si

En analysant les différents travaux expérimentaux présentés dans la littérature, le processus d'excitation des ions Er^{3+} via les Np-Si peut être résumé par les étapes suivantes:

- a) Les Np-Si absorbent l'énergie d'excitation ;
- b) Les Np-Si transfèrent cette énergie vers les ions Er^{3+} ;
- c) Les ions Er^{3+} seront excités sur les niveaux $^4\text{I}_{9/2}$ ou $^4\text{I}_{11/2}$ par un transfert non radiatif quasi résonnant²¹, ou directement vers le niveau $^4\text{I}_{13/2}$ ³⁷ ;
- d) Le niveau $^4\text{I}_{13/2}$ va se désexciter soit par une voie radiative (émission à $1.53\mu\text{m}$) soit par des voies non radiatives (pertes de l'énergie).

Nous notons qu'il est apparu plusieurs hypothèses dans la littérature concernant le type d'interaction entre les Np-Si et les ions Er^{3+} . En plus des interactions coulombiennes^{21,37}, Gourbilleau et al²⁶ ont proposé une interaction de type échange d'électron entre les Np-Si et les ions Er^{3+} . A ce jour, la nature de l'interaction entre les Np-Si et les ions Er^{3+} reste un sujet de débat.

1.2.2.b. Durée du transfert d'énergie (Probabilité du transfert d'énergie)

Deux régimes temporels dans la dynamique de fluorescence des ions Er^{3+} ont été mis en évidence par Fujii²⁰ et al., un lent (quelques μs) et un rapide ($<100\text{ns}$). D'après ces auteurs, le régime lent a lieu lorsque les Np-Si transfèrent vers les niveaux $^4\text{I}_{9/2}$ ou $^4\text{I}_{11/2}$. Le régime lent varie en fonction de la taille de la Np-Si. D'après Watanabe et al²¹ le régime lent varie entre 11 et $115\mu\text{s}$ lorsque la taille des Np-Si varie entre 2.7 et 5.5nm. Ces temps semblent être importants par rapport aux autres temps associés au régime lent (1 à $2\mu\text{s}$) rapporté par différents auteurs^{22,23,33}. Le régime rapide se fait directement sur le niveau $^4\text{I}_{13/2}$ de l'erbium³⁷. Le processus lent n'apparaît que dans le système Np-Si : Er^{3+} alors que le processus rapide est un héritage direct du système massif Si : Er^{3+} . Lorsque la taille des particules augmente le rapport entre le processus lent et rapide tend vers zéro.

1.2.2.c. Np de silicium amorphes ou cristallines ?

La cristallisation des Np-Si n'est plus une condition nécessaire pour que ces dernières transfèrent leurs énergies aux ions Er^{3+} , depuis que Franzo et al²⁴ et Gourbilleau et al²⁵ ont mis en évidence la sensibilisation des ions Er^{3+} par des Np-Si amorphes. D'après ces auteurs, ce qui compte pour obtenir une sensibilisation optimale des ions Er^{3+} par les Np-Si, c'est la présence d'une grande densité de petites Np-Si et non la nature amorphe ou cristalline des Np-Si. On peut cependant se poser la question du caractère collectif de la notion de paire électron trou dans une structure non périodique.

1.2.2.d. Distance d'interaction Np-Si : Er^{3+}

L'efficacité du transfert d'énergie entre un donneur (Np-Si) et un accepteur (ions Er^{3+}) est principalement liée à la distance qui les sépare et au recouvrement spectral entre l'émission des ions donneurs et l'absorption des ions accepteurs. La distance critique d'interaction dépend de la nature des Np-Si (cristalline ou amorphe). Dans le cas d'une Np-Si amorphe la distance critique d'interaction est de l'ordre de $0.5\text{nm}^{26,27}$ et dans le cas d'une Np-Si cristalline la distance critique d'interaction est de l'ordre 2 à $3\text{nm}^{26,28}$. Le fait que la distance d'interaction soit plus faible dans le cas d'une Np-Si amorphe que dans le cas d'une Np-Si cristalline reste à clarifier. Le recouvrement entre les fonctions d'onde des porteurs et des ions Er^{3+} peut expliquer cette différence²⁶. Dans le cas des Np-Si amorphes, les porteurs sont piégés dans des états interfaciaux et par conséquent leurs fonctions d'onde risquent d'être localisées. La distance critique d'interaction sera donc comparable à la distance séparant les ions Er^{3+} de l'interface des Np-Si amorphes. Dans le cas des Np-Si cristallines, les porteurs peuvent être libres et par conséquent leurs fonctions d'onde sont moins localisées que dans le cas des porteurs piégés. La distance d'interaction sera donc, plus importante que dans le cas des Np-Si amorphes. Néanmoins, cette hypothèse reste à prouver par des études théoriques ainsi qu'expérimentales.

1.2.2.e. Taille limite des Np-Si transférant vers les ions Er^{3+}

Si on s'intéresse à la taille limite des Np-Si à laquelle le transfert d'énergie entre ces dernières et les ions Er^{3+} est non efficace, nous remarquons d'après plusieurs publications²⁶ qu'à une taille de 5nm l'efficacité du transfert chute brutalement. Cette observation peut être attribuée à un des phénomènes suivants :

- a) Perte du confinement quantique dans les Np-Si.
- b) Présence de phénomène de transfert retour entre les ions Er^{3+} et les grosses Np-Si.

1.2.2.f. Processus de désexcitation parasites du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ des ions Er^{3+}

Nous présentons dans le paragraphe suivant les deux principaux processus de désexcitation des ions Er^{3+} dans un système codopé par des Np-Si et des ions Er^{3+} .

- a) Transfert d'énergie par up conversion
- b) Transfert retour

1.2.2.f.1. Transfert d'énergie par up conversion

Priolo et al²⁹ ont déterminé une concentration limite des ions Er^{3+} au-delà de laquelle des phénomènes d'extinction de photoluminescence seront observés. On voit sur la Figure 5 la variation de la durée de vie de la photoluminescence à $1.5\mu\text{m}$ des ions Er^{3+} en fonction de la concentration des ions Er^{3+} . On remarque que la durée de vie reste constante pour une concentration inférieure à $2.2 \times 10^{20} \text{ Er}^{3+}/\text{cm}^3$. Au-delà de cette concentration, la durée de vie diminue rapidement. Cette diminution est liée à l'activation de nouveau processus non radiatif attribué directement à l'augmentation de la concentration des ions Er^{3+} .

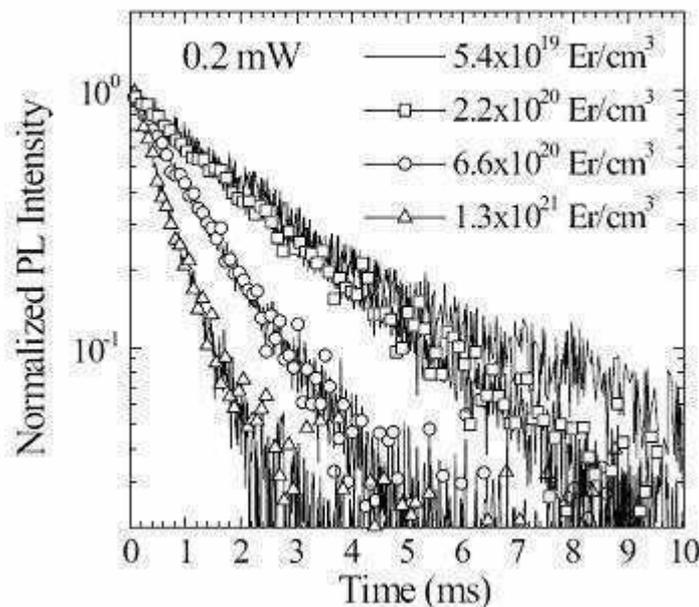


Figure 5 : durées de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans des échantillons contenant la même concentration en Np-Si avec différentes concentrations en ions Er^{3+} reproduites de la référence ²⁹.

En effet, lorsque la concentration des ions Er^{3+} augmente ces derniers se trouvent proches les uns des autres. Une interaction dipolaire électrique sera probable entre deux ions Er^{3+} excités (${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$; ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$). Après l'interaction, seul un ion Er^{3+} reste excité (si aucune désexcitation non radiative additionnelle n'intervient). Cette perte d'inversion affecte le rendement de fluorescence du niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$. C'est généralement l'une des causes principales de la limitation d'efficacité des EDFA.

1.2.2.f.2. Transfert retour

Le transfert retour a lieu lorsqu'un ion Er^{3+} excité transfère son énergie à une Np-Si. On distingue sur la Figure 6 deux types de transfert d'énergie retour³⁰ :

- Le premier processus est un processus à deux étapes. Les ions Er^{3+} excitent un électron de la bande de valence à un niveau de défaut lié aux ions Er^{3+} (1). Puis, par effet de thermalisation thermique cet électron est promu dans la bande de conduction.
- Le deuxième processus est une excitation directe de l'électron dans la bande de conduction (2).

Dans les deux cas, l'absence de résonance avec la bande de conduction suggère une influence importante de la température ou de la puissance d'excitation.

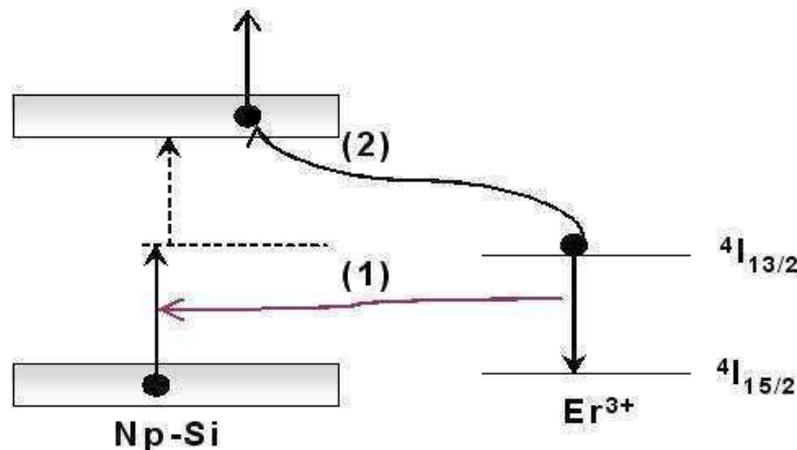


Figure 6 : représentation schématique du processus de transfert retour (1 et 2) entre les ions Er^{3+} et les Np-Si.

Comme nous l'avons noté plus haut, dans le cas du silicium massif Er^{3+} la présence du transfert retour (1 et 2) est la cause principale de l'extinction de l'émission des ions Er^{3+} à température ambiante. A basse température cette émission est cent fois plus importante qu'à température ambiante. Le transfert retour entre les ions Er^{3+} et les Np-Si semble être de faible

ampleur dans les systèmes codopés Np-Si : Er³⁺. En effet, on observe dans le cas du système Np-Si : Er³⁺ une faible variation de l'intensité d'émission à 1.53µm en fonction de la température. Pour Pacifici et al³³ la probabilité du transfert retour est inférieure à 3x10⁻¹⁹cm³s⁻¹. Et d'après Falconieri et al, il semblerait que le processus de transfert retour soit moins efficace dans les échantillons contenant des Np-Si plus petites et moins cristallisées³¹.

1.2.2.g. Nombre d'ions Er³⁺ excitables par nanoparticule de silicium

Il est évident qu'une optimisation de la concentration des centres émetteurs (Er³⁺) et des sensibilisateurs (Np-Si) est nécessaire pour obtenir une efficacité optimale de l'émission à 1.53µm et si possible une amplification optique dans les couches codopées par des Np-Si et des ions Er³⁺.

Il a existé une controverse concernant le nombre d'ions erbium excitables par une nanoparticule de silicium. Initialement, il a été considéré qu'une nanoparticule ne pouvait transférer son énergie qu'à un seul ion erbium³². Il est apparu ensuite, que si la puissance de pompe était suffisante une nanoparticule pouvait transférer son énergie à une dizaine voir plus d'ions erbium^{33,34}. Nous présentons dans le paragraphe ci-dessous les principaux résultats de la littérature.

Nous pouvons estimer le nombre d'ions Er³⁺ excitables par une Np-Si en comparant le taux d'excitation du sensibilisateur (R_{Np-Si}) et le taux de désexcitation des accepteurs (R_{Er³⁺}).

Le taux d'excitation du sensibilisateur est défini par :

$$R_{Np-Si} = \sigma(Np - Si) \times \Phi_{excitation} \quad \text{Équation 1}$$

Où $\sigma(Np-Si)$ est la section efficace d'absorption des Np-Si ($\sigma(Np-Si)=10^{-16}$ cm²)

$\Phi_{excitation}$ le flux des photons d'excitation (photons/cm²s)

Pour un flux des photons d'excitation variant entre 10¹⁷photons/cm²s à 10²¹photons/cm²s, le taux d'excitation du sensibilisateur est compris entre : 10s⁻¹<R_{Np-Si}<10⁵s⁻¹

La durée de vie du niveau ⁴I_{13/2} des ions Er³⁺ dans des couches SiO₂ : Np-Si : Er³⁺ est de l'ordre de 3ms. Donc le taux de désexcitation des ions Er³⁺ est égal à :

$$R_{Er^{3+}} = \frac{1}{\tau_{Er^{3+}}} = 333s^{-1}$$

Soit N_m le nombre maximal d'ions Er³⁺ pouvant être excité par une Np-Si, dans l'hypothèse où une Np-Si est entourée par un nombre suffisant d'ions Er³⁺. N_m peut être défini par :

$$N_m = \frac{R_{Np-Si}}{R_{Er^{3+}}} \quad \text{Équation 2}$$

Pour $10s^{-1} < R_{Np-Si} < 10^5s^{-1}$ on a: $0.03 \text{ ions } Er^{3+} < N_m < 300 \text{ ions } Er^{3+}$. En théorie, on peut donc estimer, sous certaines conditions, qu'une Np-Si peut transférer à une centaine d'ions Er^{3+} . Malheureusement, la présence de certains processus physiques ne permettent pas d'aboutir au transfert d'une Np-Si à une centaine d'ions Er^{3+} , comme nous allons le voir dans la suite.

1.2.2.h. Nombre d'ions Er^{3+} excités

Comme le but ultime est d'obtenir du gain net sur les systèmes codopés par des Np-Si et des ions Er^{3+} , il est indispensable que le pourcentage des ions Er^{3+} excités soit maximal. Tout ion Er^{3+} non excité se comportera comme un centre d'extinction de la luminescence à $1.53\mu m$. Les valeurs du pourcentage des ions Er^{3+} excités varient entre 1.5% ³⁵ et 5% ³⁴. Dans la littérature, on trouve un accord sur le fait que le pourcentage d'ions Er^{3+} excités est très faible mais l'explication du faible pourcentage d'excitation reste un sujet de débat actuel. Les principales hypothèses présentées dans la littérature sont les suivantes :

- i. Désexcitation des ions Er^{3+} par le processus Auger^{36,37}
- ii. Absorption dans l'état excité³⁸ (ESA) des ions Er^{3+}
- iii. Distance d'interaction³⁹ entre les Np-Si et les ions Er^{3+}

1.2.2.h.1. Désexcitation des ions Er^{3+} par le processus Auger

Le processus de désexcitation Auger a lieu lorsqu'un ion Er^{3+} excité (au niveau $^4I_{13/2}$) transfère son énergie vers un exciton présent dans une Np-Si. La durée de ce processus est comprise entre 1 et 100ns. Ce processus a été de même observé entre les ions Er^{3+} et le silicium massif⁴⁰. D'après la référence³⁷, les auteurs estiment que le pourcentage des ions excités est inférieur à 0.5% lorsque le processus de désexcitation Auger est présent. Alors que dans le cas où le processus de désexcitation Auger est absent le pourcentage des ions Er^{3+} excités s'élève à 50% .

1.2.2.h.2. Absorption dans l'état excité (ESA) des ions Er^{3+}

Oton et al³⁸ ont proposé la présence d'une absorption dans l'état excité (ESA) pour expliquer le faible pourcentage d'ions Er^{3+} excités. L'ESA a lieu lorsqu'une Np-Si transfère

son énergie à un ion Er^{3+} déjà excité (Figure 7-VI). L'erbium passera de l'état $^4\text{I}_{13/2}$ aux niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ ou $^4\text{S}_{3/2}$ (VI). Pour comprendre l'effet de l'ESA sur le transfert, on peut considérer que chaque Np-Si est entourée par plusieurs ions Er^{3+} . Même si tous les ions Er^{3+} sont à une distance inférieure à la distance critique d'interaction, la Np-Si aura une tendance à exciter l'ion Er^{3+} le plus proche. Comme conséquence, la Np-Si risque de transférer son énergie à un seul ion Er^{3+} . Afin de diminuer la probabilité de l'ESA, Oton et al ont proposé que le gap des Np-Si soit différent de 775nm (1.6eV), longueur d'onde où la probabilité de l'ESA est optimale.

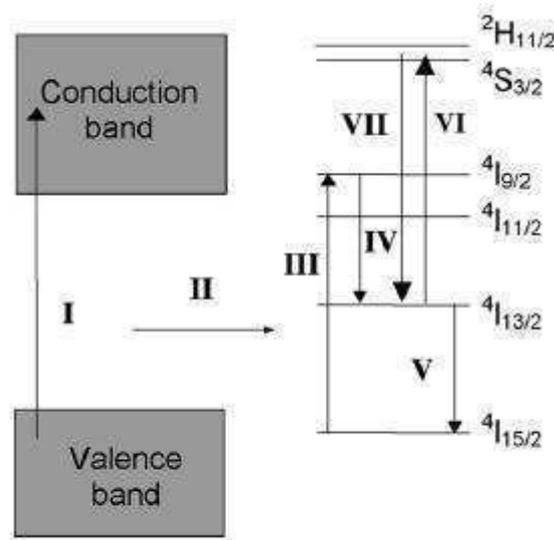


Figure 7 : Représentation du processus d'absorption dans l'état excité des ions Er^{3+} (VI) tirée de la référence³⁸

1.2.2.h.3. Distance d'interaction entre les Np-Si et les ions Er^{3+}

Garrido et al³⁹ ont évalué le pourcentage des ions Er^{3+} excités $\alpha(R)$ en fonction de la distance (R) séparant la Np-Si et l'erbium pour une concentration N_{Si} des Np-Si à l'aide de l'équation :

$$\alpha(R) = \frac{K(R)N_{\text{Si}}}{1/\tau_{\text{Er}} + K(R)N_{\text{Si}}} \quad \text{Équation 3}$$

$K(R)$ étant le taux de transfert entre la Np-Si et les ions Er^{3+} . Les auteurs ont observé que le taux de transfert $K(R)$ décroît exponentiellement en fonction de la distance séparant la Np-Si et les ions Er^{3+} . $K(R)$ est donné par l'équation :

$$K(R) = K_0 e^{-(R-R_{nc}/R_0)} \quad \text{Équation 4}$$

R_{nc} étant le rayon de la Np-Si

R_0 la distance caractéristique de l'interaction entre les Np-Si et les ions Er^{3+} .

Sur la Figure 8 tirée de la référence³⁹, nous remarquons que pour une concentration de Np-Si inférieure à 10^{18} Np-Si/cm³ le pourcentage des ions Er^{3+} excités ne peut pas dépasser 10%. Les conditions optimales pour obtenir un résultat de 100% des ions Er^{3+} excités ont été déterminées. Ces conditions correspondent à une concentration des Np-Si de l'ordre de 10^{19} Np-Si/cm³ et une concentration d'environ 4×10^{20} Er^{3+} /cm³. De cette manière chaque Np-Si peut transférer à plusieurs ions Er^{3+} entre 10 et 20 au maximum.

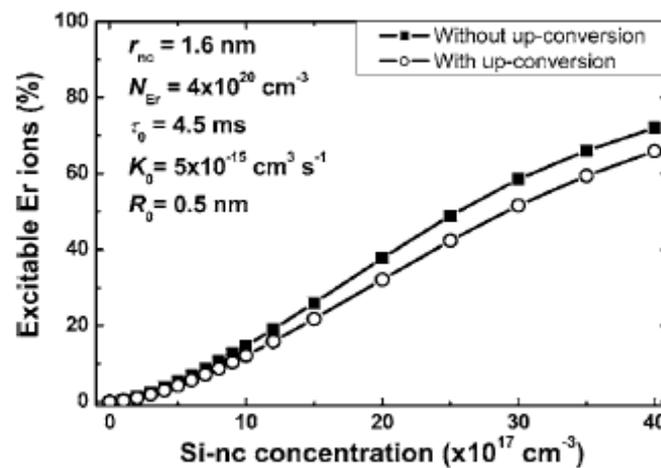


Figure 8 : pourcentage des ions Er^{3+} excités en fonction de la concentration des sensibilisateurs calculé à l'aide du modèle développé dans la référence³⁹, avec et sans prise en compte du processus d'up conversion.

1.3. Amplification optique

Les amplificateurs optiques à base de terre rare (en particulier ceux à base d'ions Er^{3+} dans les liaisons de télécommunication optique) amplifient un faisceau lumineux sans conversion électrique préalable du signal transportant l'information. Comme des amplificateurs électriques, ils se caractérisent par les propriétés suivantes :

- Bande passante ;
- Gain ;
- Saturation ;
- Bruit.

Après avoir décrit un cas simple d'amplificateur, nous établissons les équations de population afin de donner une expression du gain en fonction des différentes caractéristiques de l'amplificateur.

1.3.1. Description physique

Un amplificateur optique composé d'un système atomique à 3 niveaux fonctionne selon le principe physique schématisé sur la Figure 9.

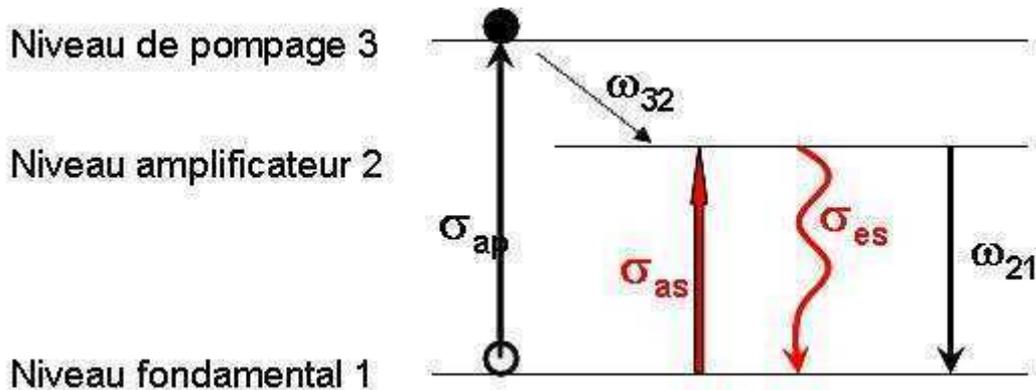


Figure 9 : principe de l'amplification optique, σ_{ap} et σ_{as} étant la section efficace d'absorption des ions Er^{3+} à la longueur d'onde de la pompe et du signal, ω_{ij} le taux de recombinaison entre un niveau i et un niveau j , σ_{es} la section efficace d'émission stimulée des ions Er^{3+} .

Le pompage s'effectue optiquement via un faisceau lumineux puissant (σ_{ap}) qui excite les électrons du niveau fondamental vers le niveau de pompage. Ce dernier relaxe ensuite rapidement vers le niveau amplificateur (ω_{23}).

Un photon du faisceau signal peut alors interagir avec les électrons de l'ion de terre rare (les ions Er^{3+}) selon deux mécanismes :

- Absorption par excitation d'un électron du niveau fondamental vers le niveau amplificateur ;
- Génération d'un photon identique au photon incident, sous l'action de l'émission stimulée du photon incident, qui fait retomber un électron du niveau amplificateur vers le niveau fondamental.

Si l'apport d'énergie est suffisant, une inversion de population peut être réalisée, c'est-à-dire que le niveau amplificateur est plus peuplé que le niveau fondamental. Dans ce cas seulement, le faisceau signal pourra être amplifié.

1.3.2. Inversion de population et Gain :

Les équations de population dans un système à 3 niveaux (le cas des ions Er^{3+}) s'écrivent :

$$\frac{dN_3}{dt} = \sigma_{ap} \phi_p N_1 - \omega_{32} N_3 \quad \text{Équation 5}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \sigma_{as} \phi_s N_1 + \omega_{32} N_3 - \omega_{21} N_2 - \sigma_{es} \phi_s N_2 \quad \text{Équation 6}$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\sigma_{ap} \phi_p N_1 - \sigma_{as} \phi_s N_1 + \omega_{21} N_2 + \sigma_{es} \phi_s N_2 \quad \text{Équation 7}$$

Où σ_{ap} et σ_{as} sont les sections efficaces d'absorption des ions Er^{3+} à la longueur d'onde de pompage (980nm) et à la longueur d'onde du signal (1.53 μm) ;

ϕ_p et ϕ_s sont les flux de photons de la pompe d'excitation et du signal respectivement ;

ω_{32} et ω_{21} sont les taux de recombinaison entre les niveaux 3-2 et 2-1 respectivement ;

N_1 , N_2 et N_3 correspondent respectivement aux populations des niveaux $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{11/2}$ des ions Er^{3+} .

Comme la relaxation du niveau $^4\text{I}_{11/2}$ est plus rapide que la relaxation du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ dans la silice, nous pouvons considérer le peuplement du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ comme quasi instantané. Cette hypothèse nous permet de considérer les ions Er^{3+} comme un système à deux niveaux. On peut écrire les équations de population de la forme suivante :

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 \times [\sigma_{ap} \phi_p + \sigma_{as} \phi_s] - N_2 \times [\omega_{21} + \sigma_{es} \phi_s] \quad \text{Équation 8}$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 \times [\sigma_{ap} \phi_p + \sigma_{as} \phi_s] + N_2 \times [\omega_{21} + \sigma_{es} \phi_s] \quad \text{Équation 9}$$

Et $N_1 + N_2 = N_t$ ($N_3 \sim 0$)

La population du niveau excité (N_2) dans le cas d'un état stationnaire est :

$$N_2 = N_t \times \frac{\sigma_{ap} \phi_p + \sigma_{as} \phi_s}{\omega_{21} + \sigma_{ap} \phi_p + (\sigma_{as} + \sigma_{es}) \phi_s} \quad \text{Équation 10}$$

L'équation de propagation du flux de photons (du signal) suivant l'axe des z s'écrit :

$$\frac{d\phi_s}{dz} = \phi_s \times [\sigma_{es} N_2 - \sigma_{as} N_1] \quad \text{Équation 11}$$

En considérant N_1 et N_2 constantes le long du milieu amplificateur (cas d'une excitation transverse), la solution de l'équation 11 sera :

$$\phi_s = \phi_{s0} \exp[(\sigma_{es} N_2 - \sigma_{as} N_1)z] \quad \text{Équation 12}$$

Le gain g est donc :

$$g = \sigma_{es} N_2 - \sigma_{as} N_1 \quad \text{Équation 13}$$

Pour déterminer le gain net d'un guide, il faut soustraire du gain on-off (défini ci-dessous) les pertes dues à l'absorption des ions Er^{3+} dans le guide et les pertes dues à l'injection et à la propagation de la lumière à l'intérieur du guide.

1.3.3. Amplification dans les systèmes codopés Np-Si : Er^{3+}

Les premiers travaux de recherche sur l'association des Np-Si et des ions Er^{3+} avaient pour but de démontrer la faisabilité d'obtenir de l'amplification optique soit dans des fibres optiques soit dans des guides planaires. Malheureusement, aucune fibre de silice codopée par des Np-Si n'a pu être élaborée à ce jour. Les Np-Si disparaissent sous l'influence des hautes températures nécessaires pour l'élaboration des fibres. Toutes les études d'amplification ont donc été menées sur des guides planaires. Ces guides étaient excités transversalement (par le dessus) soit par un laser, laser Ar^+ , soit par diodes électroluminescentes⁴¹. Nous présentons ci-dessous les résultats de gain (gain on-off) obtenu dans ces guides. Les problèmes d'absorption résiduelle des Np-Si dans l'infrarouge ainsi que les pertes induites par les phénomènes de diffusion de la lumière (diffusion Rayleigh) seront de même évoqués.

1.3.3.a. Gain on-off

Une mesure de gain on-off s'effectue de la manière suivante : l'intensité du signal à la sortie d'un guide est mesurée avec (I_{on}) et sans (I_{off}) le faisceau pompe. On en déduit par suite le gain on-off qui mesure l'accroissement du signal lié à la présence de la pompe:

$$g_{on-off} (dB) = 10 \log \left(\frac{I_{on}}{I_{off}} \right) \quad \text{Équation 14}$$

A notre connaissance et à l'heure actuelle aucun gain net n'a été observé dans des systèmes codopés Np-Si et ions Er^{3+} . Nous présentons dans le Tableau 1 les principaux résultats des gains on-off reportés dans la littérature. Nous reportons de même les caractéristiques des guides (longueur des guides, concentration en ions Er^{3+} et en Np-Si, diamètre des Np-Si) ainsi que la longueur d'onde d'excitation.

Tableau 1 : tableau présentant les gains on-off reportés dans la littérature sur des guides planaires.

| Auteurs | Longueur du guide (cm) | Lambda d'excitation (nm) | [Er ³⁺] | [Np-Si] | Diamètre des Np-Si (nm) | g_{on-off} (dB/cm) |
|------------------------------|------------------------|---------------------------|---|--|-------------------------|-----------------------------------|
| Han et al ⁴² | 0.9 | 477-laser Ar ⁺ | 0.03 at% | 10 ¹⁹ Np-Si/cm ³ | 2 | 4 |
| Lee et al ⁴³ | 1.1 | 470-DEL | 0.05at% | 34at% | 3 | 3 |
| Daldosso et al ⁴⁴ | 0.9 | 458-Laser Ar ⁺ | 4x10 ²⁰ ions/cm ³ | 7% excès en Si | | 1.2 |

1.3.3.b. Limitation

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur les problèmes limitant le nombre d'ions Er³⁺ excités (transfert retour, absorption dans l'état excité, distance d'interaction,...). Plus il y'a d'ions Er³⁺ excités plus le gain sera important (équation 13). Nous savons de même qu'afin d'obtenir un gain net, il faut prendre en compte toute sorte de perte du signal au cours de la propagation à l'intérieur du guide. Parmi les origines des pertes on peut se demander quelle est la part due à l'absorption résiduelle des Np-Si dans l'infrarouge et quelle est la part due à la diffusion élastique de l'énergie induite par les Np-Si (diffusion Rayleigh).

1.3.3.b.1. Absorption résiduelle dans l'infrarouge des Np-Si

Dans ce paragraphe, nous allons essayer d'apporter un complément d'information sur l'absorption dans l'infrarouge des Np-Si se trouvant dans des couches de silice. Dans un premier temps, nous abordons l'absorption dans l'infrarouge du silicium massif ainsi que celle des couches minces contenant des Np-Si. L'effet de cette absorption sur la réalisation des futurs amplificateurs sera commenté.

1.3.3.b.1.1. Absorption dans le gap dans le silicium massif.

De nombreuses études ont tenté de déterminer l'absorption au voisinage du gap du silicium (autour de 1.12eV) et dans la gamme d'énergie inférieure à 1eV sur des couches de

Si amorphe^{45,46}, Si polycristallin⁴⁷. Ces mesures ont combiné des mesures de spectroscopie de déflexion photothermique (PDS) et de résonance paramagnétique électronique (RPE). Dans le silicium amorphe hydrogéné, une forte absorption est observée en dessous du gap qui s'étend au moins jusqu'à 0.6 eV. Suivant les conditions d'élaboration, l'absorption varie entre 1 et 10 cm⁻¹ à 0.8 eV⁴⁵. Cette absorption est attribuée à des liaisons pendantes sur Si qui ont une section efficace d'absorption de 1.2 10⁻¹⁶ cm² [45]. Dans une étude similaire, le même groupe s'est intéressé au silicium polycristallin, et à l'évolution de son absorption après hydrogénation. Le spectre d'absorption se décompose en trois parties. Une partie dite d'absorption inter-bande ($E > 1.2$ eV) qui ne sera pas plus décrite. Une partie exponentielle ou queue d'Urbach ($1.05 \text{ eV} < E < 1.2 \text{ eV}$) qui est reliée aux défauts dans le gap. Elle peut être décrite comme $\alpha \approx e^{-(E/E_0)}$, avec E_0 en eV l'énergie d'Urbach. Sa valeur renseigne sur le désordre dans les couches : variations d'angles entre les liaisons, variations de longueur des liaisons, elle augmente avec le désordre. Jackson *et al.* trouvent une valeur de $E_0 = 120$ meV pour une couche déposée et de 90 meV après hydrogénation⁴⁷. L'absorption vers 0.6 eV varie entre 10 cm⁻¹ et 60 cm⁻¹ suivant les conditions d'élaboration. Enfin, un épaulement apparaît vers 1.05 eV qui est également attribué à l'absorption liée aux liaisons pendantes (défauts P_b).

1.3.3.b.1.2. Absorption dans des couches minces contenant des Np-Si.

Comme dans le cas du silicium massif, les défauts et les irrégularités dans les couches contenant des Np-Si vont contribuer fortement à une absorption dans l'infrarouge. Nous citons brièvement quelques types de défauts probablement présents dans des couches de silice dopée par des Np-Si : défauts à l'interface Si/SiO₂⁴⁸, lacune d'oxygène⁴⁹, liaison Si-O⁵⁰, défauts de type P_b, agglomération d'oxygène et lacune de Si⁵¹... La quantité des défauts ainsi que leur origine dépend fortement des conditions d'élaboration.

On voit sur la Figure 10 le spectre d'absorption mesuré par PDS dans une couche contenant des Np-Si (concentration $\sim 8 \times 10^{18}$ Np/cm³ et de diamètre 4nm) pour deux temps de recuit différents (figure tirée de la référence⁵²).

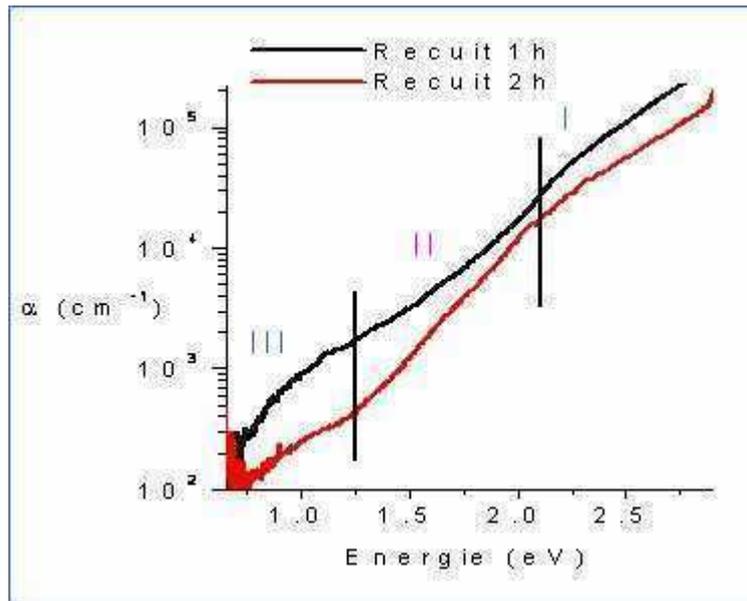


Figure 10 : Absorption mesurée par PDS dans une couche de silice dopée par des Np-Si⁵².

On remarque que l'absorption est moins importante pour l'échantillon qui a subi un recuit de deux heures que celui qui a subi un recuit d'une heure. Ceci est dû probablement au fait que la silice recuite pendant deux heures contient moins de défauts, et est structurellement moins perturbée que la silice qui a subi un recuit pendant une heure. On remarque sur la Figure 10 que l'absorption est divisée en trois régions : la première région (I) correspond à l'absorption entre les états étendus, la deuxième (II) est due à l'absorption d'Urbach (queue d'Urbach) et la troisième (III) est due aux défauts localisés. Ces mesures concernent l'absorption globale de la matrice (et ces défauts) et les Np-Si. Il faut donc garder à l'esprit que l'absorption mesurée *n'est pas nécessairement et uniquement* due aux Np-Si. Gallas et al⁵³ ont extrait l'absorption des Np-Si dans des couches contenant des Np-Si de 4nm de diamètre en utilisant une approximation de milieu effectif de type Bruggeman. Le tableau 2 résume les valeurs trouvées pour une concentration de $4.8 \times 10^{18} \text{ Np/cm}^3$. Il présente aussi une *extrapolation* pour des dilutions différentes.

Tableau 2 : Mesures des pertes dans une couche de silice contenant des Np-Si de 4 nm de diamètre tirées de la référence⁵³.

| | Np / cm³ | Absorption (cm⁻¹) | Pertes (dB/cm) |
|---------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| | | Estimation à 1.55μm | |
| | 4.8 10¹⁸ | 42.0 | 182 |
| Extrapolation | 10 ¹⁹ | 123.5 | 536 |
| | 10 ¹⁸ | 5.84 | 25 |
| | 10 ¹⁷ | 0.52 | 2.3 |

On observe une absorption importante à 1.55 μm (0.8eV) dans les échantillons contenant des nanocristaux de Si de 4.5 nm de diamètre. Cependant, ce résultat est obtenu à partir d'extrapolation de mesures sur des échantillons ayant une densité de nanoparticules très élevée et une matrice de silice visiblement perturbée. Afin de maîtriser cette absorption dans l'infrarouge et essayer de l'éliminer, il est important de déterminer de façon précise l'origine physique des défauts (défauts P_b, distorsions de liaisons,...) et géographique (dans les Np-Si, à l'interface, dans la matrice).

1.3.3.b.2. Diffusion Rayleigh due aux Np-Si

Nous présentons ici, une étude permettant d'estimer les pertes induites par le phénomène de diffusion élastique de l'énergie due aux Np-Si (diffusion Rayleigh). En effet une nanoparticule de diamètre inférieur à 10nm, bien inférieur à la longueur d'onde à 1530nm se comporte comme une « sphère diffusante ». La section efficace de diffusion Rayleigh par nanoparticule est définie par⁵⁴ :

$$C_{\text{diff}} = \frac{(2\pi)^5 d^6}{48 \lambda^4} n_m^4 \left(\frac{n_n^2 - n_m^2}{n_n^2 + 2n_m^2} \right)^2 \quad \text{Équation 15}$$

Les pertes par diffusion (exprimées en dB) d'un échantillon de longueur L et contenant N nanoparticules par unité de volume s'écrivent alors :

$$\alpha = \frac{10}{\ln 10} C_{\text{diff}} NL \quad \text{Équation 16}$$

Dans le cas où la nanoparticule est absorbante, il convient de prendre en compte la section efficace d'absorption de la nanoparticule. On introduit alors la notion de section efficace d'extinction de la nanoparticule qui s'écrit :

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{diff}} + C_{\text{abs}} \quad \text{Équation 17}$$

Nous allons à présent tenter d'estimer, à une longueur d'onde de $1.5 \mu\text{m}$, les pertes par diffusion induites par des nanostructures sphériques non-absorbantes, incluses dans une matrice d'indice égal à 1.5. Le cas des nanoparticules non sphériques ne sera pas développé. Pour estimer les pertes, nous nous placerons dans le cas d'un échantillon dopé à 10^{19} nanoparticules/cm³. Nous avons représenté sur la Figure 11 l'évolution de la section efficace de diffusion et des pertes pour des nanoparticules sphériques de différents contrastes d'indice.

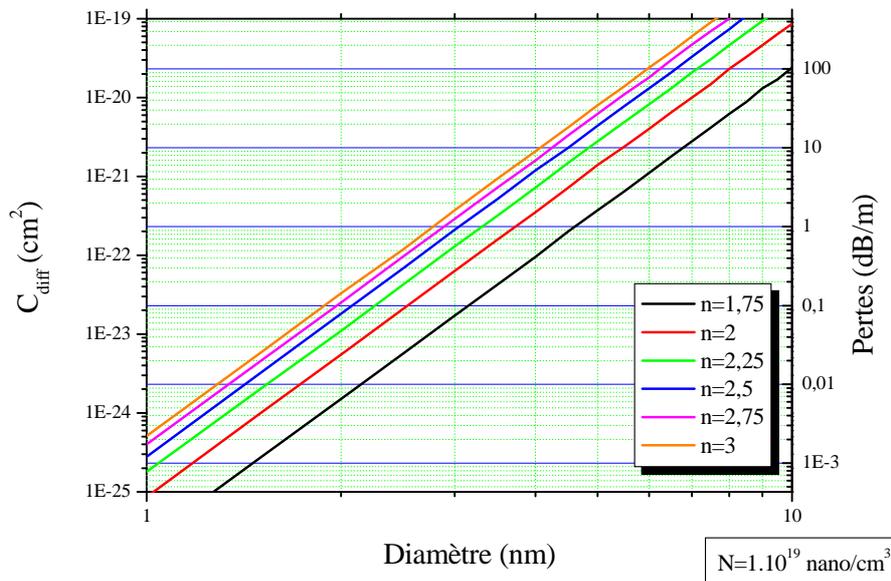


Figure 11 : Evolution de la section efficace de diffusion et des pertes en fonction du diamètre de la nanoparticule dans le cas d'une sphère d'indice compris entre 1.75 et 3 ($N=1 \times 10^{19}$ nanoparticules/cm³)

Sur la Figure 12 nous avons représenté les pertes (en dB/m) en fonction de la taille des nanoparticules pour trois concentrations différentes. Pour ces calculs on a considéré des nanoparticules parfaitement sphériques d'indice $n=3.52$ (indice du silicium à $1.55 \mu\text{m}$) et on a pris l'indice de la silice égal à 1.5.

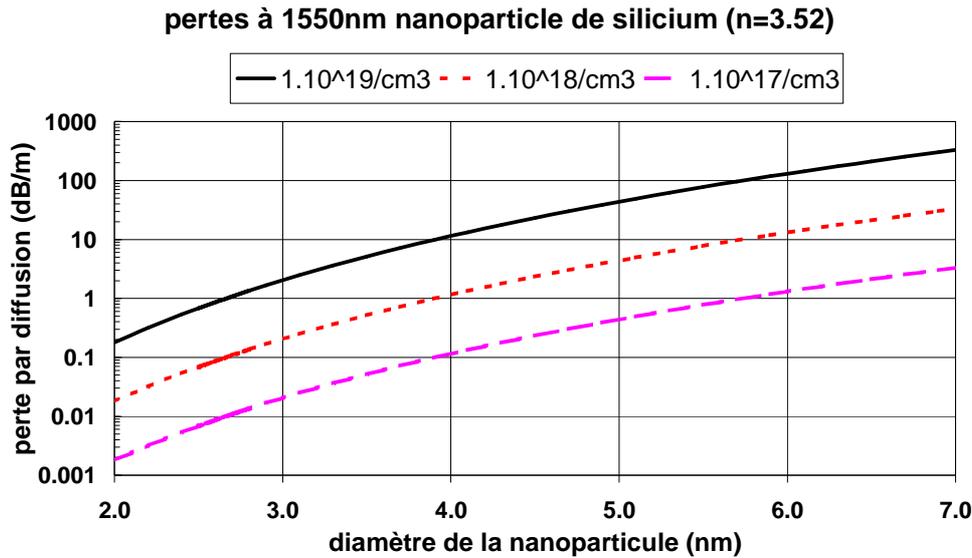


Figure 12 : perte par diffusion en fonction de la taille des Np-Si pour trois concentrations différentes des Np-Si.

Ces calculs simples de section efficace de diffusion dans le cas des nanoparticules parfaitement sphériques nous permettent de dégager les points suivants :

- a) La taille de la nanoparticule a un impact très fort sur les pertes de diffusion ;
- b) Plus la différence d'indice est grande, plus la nanoparticule doit être petite pour limiter les pertes.

Nous signalons que ces calculs sont une première approche pour estimer les pertes par diffusion. La concentration des Np-Si dans les guides utilisés pour les tests d'amplification était comprise entre 10^{18} et 10^{19} Np-Si/cm³ et la taille des Np-Si est inférieure à 5nm. Les pertes par diffusion seront donc inférieures à 1dB/m. On sait que dans le cas des guides planaires, les pertes de l'ordre d'1dB/m (0.01dB/cm) n'interdisent pas d'obtenir pas un gain net. Notons qu'une étude plus approfondie tenant compte de la forme des nanoparticules sera indispensable.

1.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats majeurs obtenus sur des systèmes codopés par des Np-Si et des ions Er³⁺ pour l'amplification optique. Malgré l'effort considérable des diverses équipes de recherche, plusieurs questions restent à éclaircir. En particulier le processus d'interaction entre les Np-Si et les ions Er³⁺ qui n'est pas totalement compris. Nous avons présenté des informations sur la nature du transfert d'énergie, sa durée

ainsi que des informations sur les Np-Si (taille limite, cristallinité). A l'heure actuelle, aucun gain net dans des systèmes codopés par des Np-Si n'a été signalé. Toutes les équipes de recherche s'accordent sur le fait que c'est le faible pourcentage des ions Er^{3+} excités qui est la cause principale de l'absence du gain. Nous avons expliqué les diverses hypothèses présentées dans la littérature pour interpréter le faible pourcentage des ions Er^{3+} (transfert retour, absorption dans l'état excité des ions Er^{3+} , distance d'interaction). En plus, nous avons abordé deux sujets pouvant être une limitation pour l'amplification et faiblement commentés dans la littérature : l'absorption résiduelle des Np-Si à $1.5\mu\text{m}$ et la diffusion de la lumière due à la diffusion Rayleigh.

1.5. Références

- ¹ Ainslie B.J, “A review of the fabrication and properties of erbium-doped fibers for optical amplifiers” *J. Lightwave Technol.* 9 (2) 220-227 (1991).
- ² W. J. Miniscalco, *J. Lightwave Technol.* 9, 234 (1991)
- ³ C. Strohhofer and A. Polman, Absorption and emission spectroscopy in Er³⁺-Yb³⁺ doped aluminium oxide waveguides, *Opt. Mater.* 21, 705-712 (2003)
- ⁴ C. Strohhofer and A. Polman, silver as sensitizer for erbium, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1414-1416 (2002)
- ⁵ A.J. Kenyon, C.E. Chryssou, T.M. Smeeton, C.J. Humphreys, D.E. Hole, Sensitisation of erbium luminescence in erbium-implanted alumina, *Optical Materials* 28 655–659 2006)
- ⁶ M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi, and K. Yamamoto, 1.54 μ m photoluminescence of Er³⁺ doped in into SiO₂ films containing Si nanocrystals: evidence for energy transfer from Si nanocrystals to Er³⁺, *Appl. Phys. Lett* 71, 1198-1200 (1997)
- ⁷ C. L. Heng, T. G. Finstad, P. Storås, Y. J. Li and A. E. Gunnæs, O. Nilsen, The 1.54-mm photoluminescence from an (Er, Ge) co-doped SiO₂ film deposited on Si by rf magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 85,4475-4476 85 (2004)
- ⁸ A. Polman and F. C. J. M. van Veggel, Broadband sensitizers for erbium-doped planar optical amplifiers: review, *J. Opt. Soc. Am. B*, 21 871 (2004)
- ⁹ J. Michel, J. L. Benton, R. F. Ferrante, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, E. A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, J. M. Poate, and L. C. Kimerling, *J. Appl. Phys.* **70**, 2672 (1991)
- ¹⁰ A. Polman, Erbium-implanted thin film photonic materials, *J. Appl. Phys.* 90, 4314-4320 (2001)
- ¹¹ S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo, A. Polman and R. Serna, temperature dependence and quenching processes of the infra-4f luminescence of Er in crystalline Si, *Phys. Rev. B* 49, 16313-16320 (1994)
- ¹² S. Iombardo, S. U. Campisano, G. N. Van den Hoven, A. Cacciato, and A. Polman, room temperature luminescence from Er-implanted semi insulating polycrystalline silicon, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1942-1944 (1993)
- ¹³ G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud, Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals : confirmation of quantum confinement, *Appl. Phys. Lett.* 80 4834-4836 (2002)

-
- ¹⁴ A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, M. Federighi and C. W. Pitt Phys.: Condens. Matter 6 L324 (1994).
- ¹⁵ J. St. John, J. L. Coffey, Y. Chen and R. F. Pinizzotto, synthesis and characterization of discrete luminescent erbium doped silicon nanocrystals, J. Am. Chem. Soc 121, 1888-1892 (1998)
- ¹⁶ C.E. Chryssou, A.J. Kenyon, T.S. Iwayama, C.W. Pitt, D.E. Hole, Evidence of energy coupling between Si nanocrystals and Er³⁺ in ion-implanted silica thin films, Applied Physics Letters 75 2011-2013 (1999)
- ¹⁷ G. Franzo, V. Vinciguerra, F. Priolo, The excitation mechanism of rare-earth ions in silicon nanocrystals, J. Appl. Phys A 69 3-12 (1999)
- ¹⁸ G. Franzo, F. Iacona, V. Vinciguerra, F. Priolo, Enhanced rare earth luminescence in silicon nanocrystals, Materials Science and Engineering B 69-70 335-339 (2000)
- ¹⁹ C.-C. Kao, C. Barthou, B. Gallas, S. Fisson, G. Vuye, J. Rivory, A. Al Choueiry, A.-M. Jurdy, B. Jacquier, L. Bigot Correlation between Si-related and erbium photoluminescence bands and determination of erbium effective excitation cross section in SiO₂ films J. OF Appl. Phy. **98**, 013544 (2005)
- ²⁰ M. Fujii, K. Imakita, K. Watanabe, S. Hayashi, Coexistence of two different energy transfer processes in SiO₂ films containing Si nanocrystals and Er J. of Appl. Phys 95, 272-280 (2004)
- ²¹ K. Watanabe, M. Fujii, S. Hayashi, J. Appl. Phys. 90 (2001) 4761-4767
- ²² M. Falconieri, E. Borsella, F. Enrichi, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, F. Gourbilleau, R. Rizk Time dependence and excitation spectra of the photoluminescence emission at 1.54 μm in Si-nanocluster and Er co-doped silica Optical Materials 27 (2005) 884-889
- ²³ P. G. Kik, M. L. Brongersma, A. Polman Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped SiO₂ Appl. Phys. Lett. 76 2325-2327 (2000)
- ²⁴ G. Franzo, S. Boninelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona, C. Bongiorno, Sensitizing properties of amorphous Si clusters on the 1.54 μm luminescence of Er in Si-rich SiO₂, Appl. Phys. Lett. 82 3871-3873 (2003)
- ²⁵ F. Gourbilleau, M. Levalois, C. Dufour, J. Vicens, R. Rizk, Optimized conditions for an enhanced coupling rate between Er ions and Si nanoclusters for an improved 1.54-μm emission, J. of Appl. Phys. 3717-3722 95 (2004)

- ²⁶ F. Gourbilleau, R. Madelon, C. Dufour, R. Rizk, Fabrication and optical properties of Er-doped multilayers Si-rich SiO₂/SiO₂: size control, optimum Er–Si coupling and interaction distance monitoring, *Optical Materials* 27 868–875 (2005)
- ²⁷ J.H Jhe, J. H. Shin, K. J. Kim, D. W. Moon, The characteristic carrier–Er interaction distance in Er-doped a-SiO/SiO₂ superlattices formed by ion sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 82 4489-4491 (2003)
- ²⁸ T. Kimura, H. Isshiki, S. Ide, T. Shimizu, T. Ishida, R. Saito Suppression of Auger deexcitation and temperature quenching of the Er-related 1.54 μm emission with an ultrathin oxide interlayer in an ErO/SiO₂/Si structure, *J. of Appl. Phys.* 93 2595-2600 (2003)
- ²⁹ F. Priolo, G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona, A. Irrera, Role of the energy transfert in the optical properties of undoped and Er-doped interacting Si nanocrystals, *J. Appl. Phys* 89 264-272 (2001)
- ³⁰ P. G. Kik, Energy transfer in erbium doped optical waveguides based on silicon, PHD thesis
- ³¹ M. Falconieri, E. Borsella, L. De Dominicis, F. Enrichi, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, F. Gourbilleau, R. Rizk, Study of the Si-nanocluster to Er³⁺, energy transfer dynamics using a double-pulse experiment *Optical Materials* 28 815–819 (2006)
- ³² P.G. Kik, A. Polman, exciton-erbium energy transfer in Si nanocrystals-doped SiO₂, *Mat. Sc. & Eng.* B81 3-8 (2001)
- ³³ D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona and L. Dal Negro, Modeling and perspectives of the Si nanocrystals–Er interaction for optical amplification, *Phy. Rev. B* **67**, 245301 (2003)
- ³⁴ M. Wojdak, M. Klik, M. Forcales, O. B. Gusev, T. Gregorkiewicz D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo F. Iacona Sensitization of Er luminescence by Si nanoclusters *Phy. Rev. B* **69**, 233315 (2004)
- ³⁵ M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi, K. Yamamoto, Photoluminescence from SiO₂ films containing Si nanocrystals and Er: Effects of nanocrystalline size on the photoluminescence efficiency of Er³⁺, *J. Appl. Phys* 84 4525-4531 (1998)
- ³⁶ P. G. Kik, A. Polman, Towards an Er-doped Si nanocrystal sensitized waveguide laser-the thin line between gain and loss, *Towards the first silicon laser* 383-400 (2003)
- ³⁷ I. Izeddin, A. S. Moskalenko, I. N. Yassievich, M. Fujii, T. Gregorkiewicz, Nanosecond Dynamics of the Near-Infrared Photoluminescence of Er-Doped SiO₂ Sensitized with Si Nanocrystals, *PRL* **97**, 207401 (2006)

- ³⁸ C. J. Oton W. H. Loh A. J. Kenyon, Er³⁺ excited state absorption and the low fraction of nanocluster-excitable Er³⁺ in SiO_x Appl. Phys. Lett. **89**, 031116 (2006)
- ³⁹ B. Garrido, C. García, P. Pellegrino D. Navarro-Urrios, N. Daldosso, L. Pavesi F. Gourbilleau R. Rizk, Distance dependent interaction as the limiting factor for Si nanocluster to Er energy transfer in silica, Appl. Phys. Lett. **89**, 163103 (2006)
- ⁴⁰ F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa, A. Carnera, Excitation and nonradiative deexcitation processes of Er³⁺ in crystalline Si, Phys. Rev. B **57**, 4443 - 4455 (1998)
- ⁴¹ J. Lee, J. Shin, N. Park, Optical gain at 1.5µm in nanocrystals Si sensitized, Er doped silica waveguide using top pumping 470nm LED, OFC, PDP 19 (2004)
- ⁴² H.-S. Han, S.-Y. Seo, J. Shin, optical gain in erbium doped silicon nanocluster sensitized waveguide, Appl. Phys. Lett. **79**, 4568-4570 (2001)
- ⁴³ J. Lee, J. Shin, N. Park, optical gain at 1.5µm in nanocrystal Si-Sensitized Er doped silica waveguide using top pumping 470nm LEDs, J. of Light. Tech. **23**, 19-25 (2005)
- ⁴⁴ N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, L. Pavesi, F. Gourbilleau, M. Carrada, R. Rizk, C. García, P. Pellegrino, B. Garrido, L. Cognolato, Absorption cross section and signal enhancement in Er-doped Si nanocluster rib-loaded waveguides, Appl. Phys. Lett. **86**, 261103 (2005)
- ⁴⁵ W. Jackson, N. Amer, Direct measurement of gap-state absorption in hydrogenated amorphous silicon by photothermal deflection spectroscopy, Phys. Rev. B **25**, 5559-5562 (1982)
- ⁴⁶ A. R. Zanatta, M. Mulato, I. Chambouleyron, Exponential absorption edge and disorder in column IV amorphous semiconductors, J. Appl. Phys. **84**, 5184-5190 (1998)
- ⁴⁷ W. Jackson, N. Johnson, D. Biegelsen, Density of gap state of silicon grain boundaries determined by optical absorption Appl. Phys. Lett. **43**, 195-197 (1983)
- ⁴⁸ T. Shimizu-Iwayama, D.E. Hole, I.W. Boyd, J. Phys. : Condens. Matter **11**, 6595 (1999)
- ⁴⁹ H.J. von Bardeleben, C. Ortega, A. Grosman, V. Morazzini, J. Siejka, D. Stievenard, J. Lumin. **57**, 301 (1993)
- ⁵⁰ M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, Phys. Rev. Lett. **82**, 197 (1999)
- ⁵¹ S.M. Prokes, W.E. Carlos, V.M. Bermudez, Appl. Phys. Lett. **61**, 147 (1992)
- ⁵² I. Stenger, L. Siozade, B. Gallas, S. Fisson, G. Vuye, J. Rivory, Near infrared absorption of Si nanoparticles embedded in silica films, soumise à Surf. Sci. (2007)..
- ⁵³ B. Gallas, Rapport intermédiaire Nanoscop
- ⁵⁴ M. Born et E. Wolf, Principles of optics, Pergamon Press

2. Aspects expérimentaux

Ce chapitre sera dédié dans la première partie à la présentation des couches codopées par des Np-Si et des ions Er^{3+} élaborées par pulvérisation magnétron réactive radiofréquence au laboratoire SIFCOM à Caen. Et en deuxième partie, nous décrirons les différentes techniques spectroscopiques que nous avons utilisées pour caractériser les échantillons.

2.1. Couches composites et multicouches codopées Np-Si : Er^{3+}

2.1.1. Introduction

La découverte d'une forte émission dans le visible des structures poreuses de silicium par Canham¹ en 1990 a poussé plusieurs groupes de recherche à s'investir dans l'étude du silicium poreux ou des systèmes à base de nanostructure de silicium. On recense plusieurs méthodes d'élaboration des nanoparticules de silicium. Parmi ces méthodes on cite : l'implantation d'ions Si^+ dans la silice^{2,3}, le dépôt chimique en phase vapeur (PECVD)⁴ ou la pulvérisation magnétron réactive radiofréquence⁵. Ces systèmes ont la particularité d'être compatibles avec la technologie silicium et présentent une meilleure stabilité que les structures poreuses pour des applications éventuelles. Après la mise en évidence par Kenyon⁶ de la sensibilisation des ions Er^{3+} par des microstructures de silicium, plusieurs études ont été menées sur des systèmes codopés par des nanostructures de silicium et des ions Er^{3+} . Cet assemblage entre les nanostructures de silicium et les ions Er^{3+} entre autres, impliquera le silicium dans un des rares domaines qui lui échappe à l'instant : le domaine de l'optoélectronique. Le gros des travaux de recherche est ciblé vers l'optimisation de la qualité des interfaces des nanoparticules de silicium et la distance entre les nanoparticules de silicium et les ions Er^{3+} . La technique de pulvérisation magnétron réactive radiofréquence permet le contrôle de ces paramètres. Au cours de ma thèse nous avons collaboré avec l'équipe d'élaboration de couches minces et de multicouches au laboratoire SIFCOM de Caen qui a développé la technique d'élaboration par pulvérisation magnétron réactive radiofréquence. Nous commençons par une description rapide de la technique d'élaboration, et en deuxième partie nous présentons les échantillons que nous avons utilisés au cours des analyses.

2.1.2. Principe de la méthode de pulvérisation magnétron réactive radiofréquence

2.1.2.a. Pulvérisation cathodique

Le phénomène de pulvérisation cathodique se produit lorsque les ions générés au sein d'un plasma bombardent la surface d'une cible. L'effet qui nous intéresse est l'éjection de particules du matériau cible vers les surfaces environnantes où elles se condensent. Le montage le plus simple est le dispositif diode continue (voir Figure 1). Il se caractérise par deux électrodes placées l'une en face de l'autre et reliées à une source de tension continue délivrant quelques kilovolts. Le matériau à pulvériser (cible) constitue la cathode tandis que le substrat, où se forme la couche mince, est disposé sur l'anode.

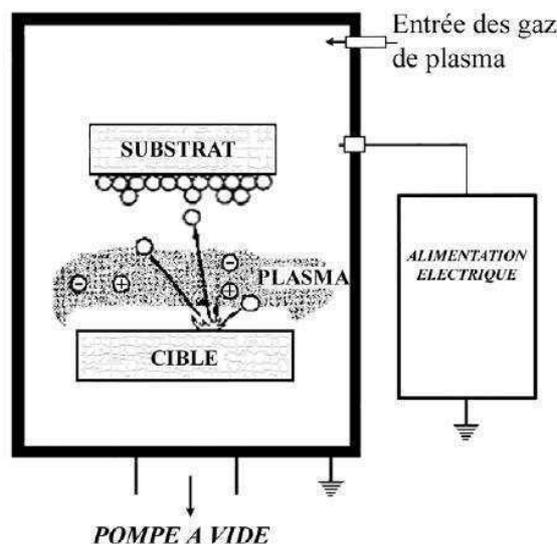


Figure 1 : Schématisation du montage diode continue.

La pulvérisation est principalement un phénomène de collisions (Figure 2). Les ions I du plasma, accélérés par la tension entre les électrodes viennent percuter la surface de la cible. L'atome A heurté par la particule incidente I est délogé de son site et heurte à son tour l'atome B où il rebondit puis percuté l'atome C . Si l'apport d'énergie à l'atome C est suffisant pour rompre les liaisons avec la surface, celui-ci est éjecté vers le milieu extérieur où il continuera son trajet jusqu'à rencontrer une surface sur laquelle se condenser. L'atome B est également susceptible de déclencher le même processus. Le rendement de pulvérisation dépend des ions du plasma (nature, énergie,...) et des caractéristiques de la cible (nature des atomes, caractère covalent ou ionique des liaisons,...). Le rendement dépend également de

l'angle d'incidence de la particule I. Une incidence rasante facilite l'éjection des particules. Or dans la configuration diode continue, les lignes de champ électrique sont perpendiculaires à la cathode, la particule I arrive donc perpendiculairement à la cible, ce qui se traduit par un rendement faible.

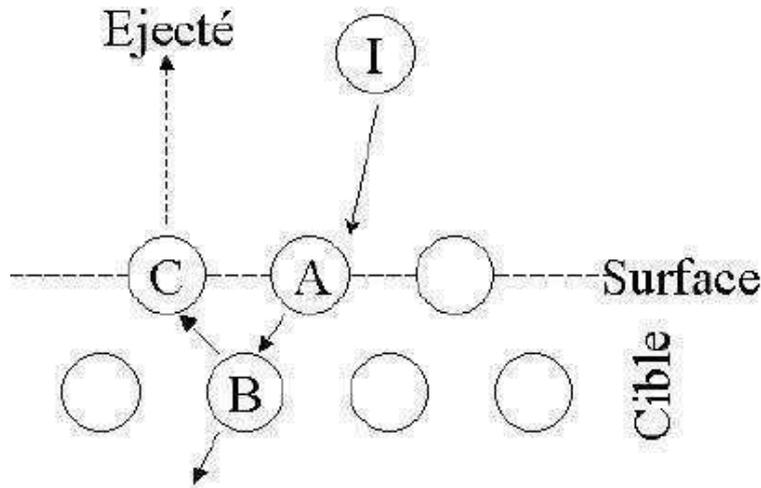


Figure 2 : Principe de la pulvérisation

2.1.2.b. Magnétron

En raison de ce faible rendement, un champ magnétique permettant de modifier l'angle d'incidence des ions avec la cible est appliqué. La Figure 3 présente le positionnement des aimants derrière la cible (Figure 3 a), ainsi que le profil d'érosion de la cible (Figure 3 b). On constate que l'érosion est bien plus importante à l'endroit où les lignes de champ magnétique sont tangentes à la surface de la cible.

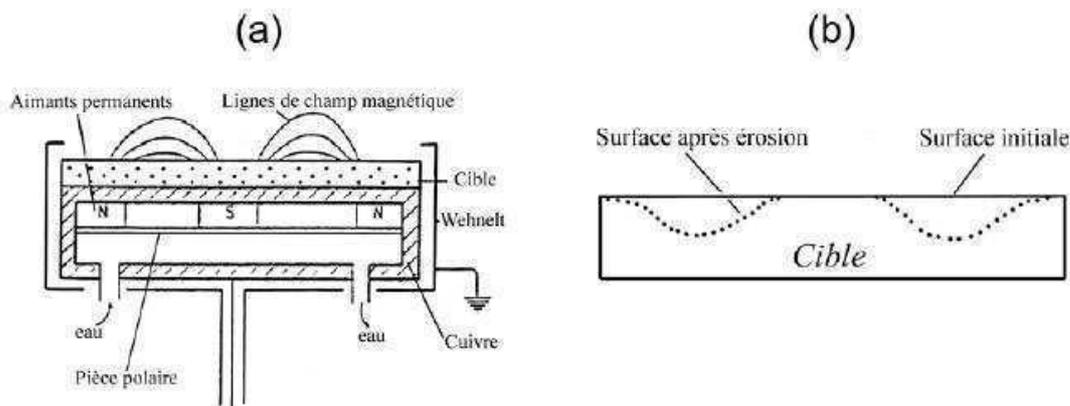


Figure 3 : a) Coupe transversale d'une cathode magnétron où l'on distingue l'emplacement des aimants ainsi que les lignes de champs associées et b) coupe transversale de la cible montrant l'érosion préférentielle à l'endroit des lignes de champs.

Dans le cas de la pulvérisation cathodique classique, la trajectoire des électrons est rectiligne de la cathode vers l'anode. En présence d'un magnétron, les électrons « s'enroulent » en hélice autour des lignes de champ magnétique. Leur trajectoire s'en trouve considérablement allongée offrant, par conséquent, une grande probabilité de collisions avec les constituants du plasma. Les ions susceptibles de frapper la cible sont alors plus nombreux dans le plasma. Outre l'amélioration du rendement de pulvérisation obtenue par les deux effets précités, l'ajout d'un champ magnétique permet de diminuer l'échauffement du substrat par les électrons (qui restent confinés autour des lignes de champ) et de travailler à des tensions et des pressions plus basses (en raison d'une bonne stabilité du plasma).

2.1.2.c. Réactive

Ce procédé consiste à introduire dans le plasma un gaz réactif pendant la pulvérisation. Son rôle est de réagir avec les espèces pulvérisées pour déposer sur le substrat :

- 1) Un matériau dont la composition diffère de celle de la cible. Par exemple, le dépôt d'un film de Si-N à partir d'une cible de silicium et d'un plasma d'azote.
- 2) Un matériau dont la composition est identique à celle de la cible lorsque celle-ci est constituée d'au moins deux éléments ayant un rendement de pulvérisation différent. Par exemple, le dépôt d'un film de silice à partir d'une cible de silice au moyen d'un plasma contenant de l'oxygène. En effet, le rendement de pulvérisation de l'oxygène est inférieur à celui du silicium.

2.1.2.d. Radiofréquence

L'efficacité du dispositif diode continue est limitée dans le cas de matériaux isolants. En effet il se forme très rapidement à la surface de la cible une zone de charges d'espace qui arrête le processus de pulvérisation. Il faut alors envisager de travailler en courant alternatif pour décharger la cathode. Cependant, jusqu'à des fréquences de l'ordre de 50 kHz, les ions restent suffisamment mobiles pour atteindre les électrodes à chaque moitié de cycle : le substrat et la cible sont alternativement pulvérisés et le transport global de matière est nul. Cependant, à haute fréquence (HF), trois nouveaux phénomènes apparaissent :

1. le caractère isolant des matériaux placés aux électrodes n'empêche plus le passage du courant,

2. les électrons oscillant dans le champ haute fréquence acquièrent suffisamment d'énergie pour provoquer une ionisation efficace du plasma,
3. les ions, plus lourds, restent pratiquement immobiles dans le champ HF et ne devraient donc pas provoquer de pulvérisation.

2.1.3. Elaboration des multicouches

Les multicouches de silice enrichie en silicium (**SES**) dopées par des ions Er^{3+} ont été élaborées par la technique de pulvérisation magnétron réactive développée au Sifcom Caen⁷. La couche cible est une silice pure et des barreaux de Er_2O_3 sont posés au dessus. L'élaboration des multicouches exige une alternance régulière de deux types de couches correspondant chacune à une composition différente du plasma (plasma argon/hydrogène pour la couche de silice enrichie en silicium et plasma argon pour la couche de silice). Il est donc nécessaire de contrôler de façon précise les gaz du plasma et les temps de dépôt des différentes couches. L'épaisseur des couches déposées est liée au temps de pulvérisation.

2.1.3.a. Substrat

Les échantillons que nous avons analysés étaient déposés sur deux types de substrat :

1. Des carrés (1 cm^2) de silicium monocristallin (orientation (100)) dopés p dont les deux faces ont été polies miroir afin d'assurer une bonne qualité d'interface film/substrat et de s'affranchir des phénomènes de diffusion en spectroscopie d'absorption infrarouge.
2. Des carrés (1 cm^2) de quartz (Corning) utilisés pour s'affranchir de l'émission du substrat.

2.1.3.b. Traitement thermique

Après dépôt, les couches élaborées sont soumises à un traitement thermique dont le rôle est de permettre la réorganisation de la silice, la séparation de phase silicium/silice, la passivation des liaisons pendantes et parfois la cristallisation du silicium. Nos échantillons ont été recuits à 900°C , température à laquelle un maximum d'intensité d'émission des ions Er^{3+} a été enregistré⁷. Cette température permet la cristallisation d'un certain pourcentage des Np-Si, mais certaines restent à l'état amorphe.

2.1.3.c. Description des échantillons

La Figure 4 représente un schéma descriptif des échantillons que nous avons analysés. Les cercles bleus correspondent aux Np-Si et les petits cercles rouges aux ions Er^{3+} . La distance séparant les centres des Np-Si est estimée être entre 5 et 12nm et celle séparant les ions Er^{3+} est égale à 1-2nm. La concentration des ions Er^{3+} est égale à 4×10^{19} ions/cm³.

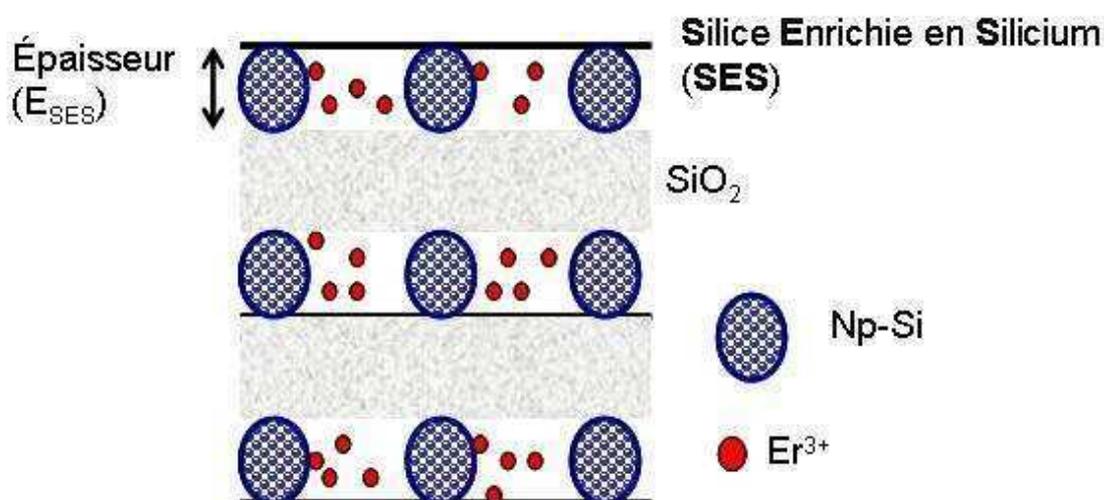


Figure 4 : Schéma descriptif des multicouches de silice enrichie en silicium dopées par des ions $\text{Er}^{3+}/\text{SiO}_2$. Les cercles correspondent aux Np-Si et les petits cercles rouges les ions Er^{3+} .

Nous avons résumé dans le Tableau 1 les caractéristiques des échantillons analysés :

Tableau 1 : Caractéristiques générales des multicouches analysées, $t_{\text{SES}:\text{Er}^{3+}}$ étant l'épaisseur de la couche de silice enrichie en silicium et dopée par des ions Er^{3+} .

| $t_{\text{SES}:\text{Er}^{3+}}$ | Nombre de couches actives | $[\text{Er}^{3+}]$ ions /cm ³ | $[\text{Np-Si}]$ Np/cm ³ * | Substrat |
|---------------------------------|---------------------------|--|--|----------|
| 5 | 125 | 4×10^{19} | 1.42×10^{18} | Silicium |
| 3 | 20 | 4×10^{19} | 6.56×10^{18} | Silicium |
| 2.5 | 20 | 4×10^{19} | 1.13×10^{19} | Silicium |
| 1.5 | 764 | 4×10^{19} | 5.25×10^{19} | Silicium |
| 1.5 | 150 | 4×10^{19} | 5.25×10^{19} | Quartz |

2.1.3.d. Estimation de la concentration des Np-Si

Soit N_{Si} le nombre des Np-Si/cm³ dans nos échantillons :

$$N_{Si} = \frac{\text{Nombre de Si en excès / cm}^3}{\text{Nombre d'atomes de Si qui forment 1 Np-Si}}$$

Le nombre d'atomes de silicium dans une Np-Si est déterminé par la relation⁸ :

$$\text{Nombre d'atomes de Silicium dans 1 Np-Si} = \frac{(D_{Np-Si} (nm))^3}{0.0382}$$

L'excès en pourcentage en Si est calculé à l'aide de la formule :

$$\text{Excès en Si (\%)} = \frac{\text{nombre d'atomes de Si/cm}^3}{\text{nombre d'atomes de SiO}_2/\text{cm}^3} \times 100$$

Et le nombre de SiO₂/cm³ par la relation :

$$\text{Nombre d'atomes de SiO}_2/\text{cm}^3 = \frac{N_A \times d_{SiO_2}}{M_{SiO_2}}$$

Avec N_A : le nombre d'Avogadro (6.023x10²³ atomes/cm³)

M_{SiO_2} : la masse molaire de la silice (20g mole⁻¹)

d_{SiO_2} : la masse volumique de la silice (2.2g/cm³)

2.1.4. Echantillon élaboré par l'équipe de Fujii.

Nous avons également étudié un échantillon de silice codopée par des Np-Si et des ions Er³⁺ est élaborée par la technique de pulvérisation par l'équipe de Fujii^{9,10}. Le diamètre des Np-Si est égal à 2.7nm. La concentration en ions Er³⁺ est 0.1% at.

2.2. Techniques de caractérisations

2.2.1. Mesure d'absorption

Les spectres sont enregistrés en utilisant un spectromètre à double faisceau Perkin-Elmer UV-VIS Lambda 20. Cet appareil, piloté par un ordinateur utilisant un logiciel UV Winlab (Perkin-Elmer), permet l'obtention des spectres entre 190nm et 2500nm.

Les photons émis par la source traversent un monochromateur dont la largeur de la fente de sortie est contrôlée automatiquement pour envoyer sur l'échantillon et la référence un nombre constant de photons. Grâce à ce système à double faisceau, on peut comparer pour chaque longueur d'onde le nombre de photons absorbés au nombre de photons incidents.

On mesure donc la densité optique définie par :

$$d = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{Équation 1}$$

Avec I_0 : intensité du faisceau de référence,
 I : intensité transmise par l'échantillon.

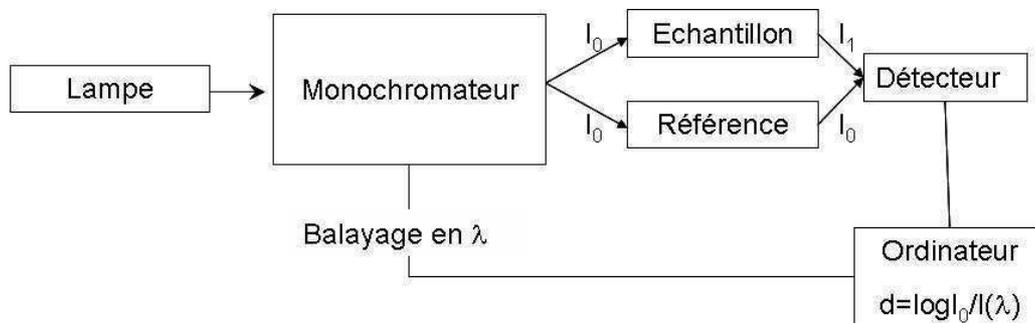


Figure 5 : Schématisation du spectromètre Perkin-Elmer UV-VIS Lambda 20.

2.2.2. Mesures de Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux. Son principe est simple : on excite le matériau à analyser à l'aide d'un rayonnement électromagnétique (généralement à une longueur d'onde monochromatique) et on détecte la lumière émise par ce dernier. Dans le cas des terres rares par exemple l'énergie du rayonnement doit être égale à un niveau d'absorption de la terre rare et dans le cas d'un semiconducteur l'énergie du rayonnement doit être supérieure à l'énergie de la bande interdite (le gap). Les électrons situés dans les niveaux excités vont se désexciter en émettant de la lumière dont l'énergie correspond à la transition optique relative aux niveaux électroniques impliqués.

La Figure 6 montre les trois parties du banc de photoluminescence, la partie excitation, l'échantillon et le système de détection. Le système étant fixé à une table optique, seul l'échantillon nécessite d'être changé.

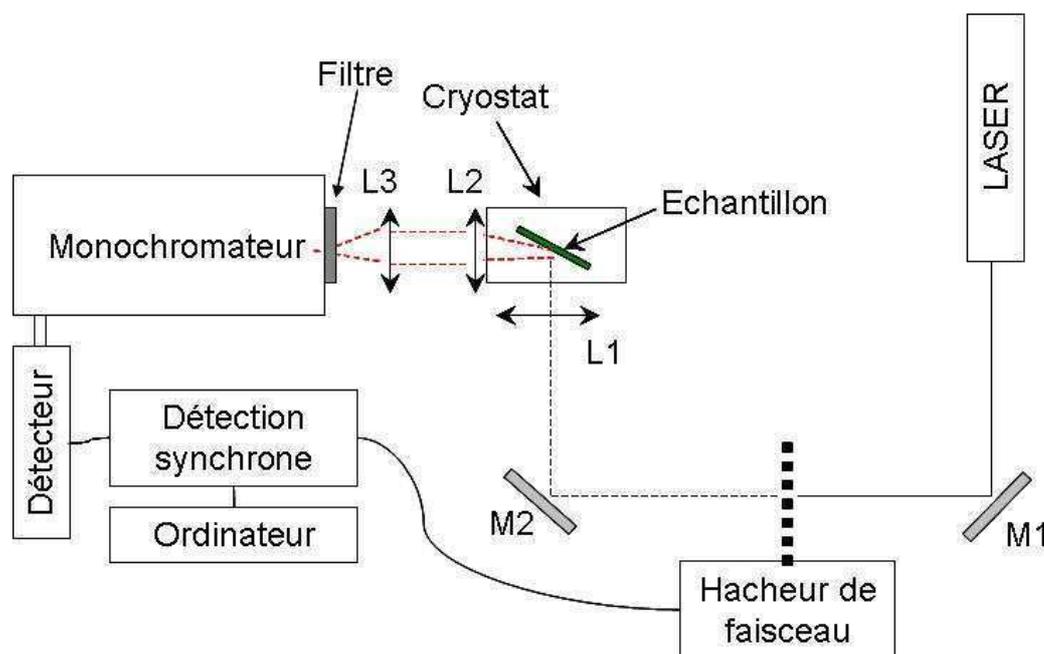


Figure 6 : Dispositif expérimental de photoluminescence à température ambiante et à basse température : M1 et M2 sont deux miroirs, L1 L2 et L3 des lentilles convergentes.

2.2.2.a. Excitation :

Différentes longueurs d'onde ont été utilisées pour exciter nos couches codopées Np-Si : Er^{3+} . Pour exciter les Np-Si (ou bien les ions Er^{3+} via les Np-Si) nous avons utilisé les raies visibles (457nm et 479nm) d'un laser Argon. La puissance maximale du laser à 457nm est égale à 70mW celle à 479nm de 250mW.

Pour l'excitation directe des ions Er^{3+} à 800nm ou à 980nm, nous avons utilisé un laser à solide saphir titane ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ Coherent 899 Ring laser). Ce laser étant accordable entre 700nm et $1\mu\text{m}$ si l'on dispose de trois jeux de miroirs centrés respectivement sur 775, 830 et 930nm. Le cristal est pompé à l'aide d'un laser Argon toutes raies. Avec 6W de pompe les puissances garanties au maximum des trois bandes sont respectivement 750, 650 et 350mW. Pour l'excitation directe des ions Er^{3+} à 1480nm nous possédons une diode laser JDS Uniphase centrée à 1480nm dont la puissance maximale est de 400mW. De même nous possédons un laser spectralement fin et accordable (Tunics Photonetics) entre 1480nm et 1580nm. La puissance maximale fournie par ce laser est 10mW. Pour augmenter la puissance d'excitation nous avons utilisé un amplificateur à base de fibre dopée par des ions Er^{3+} (EDFA CNNestest). La puissance maximale après amplification est de 50mW.

Les deux miroirs M1 et M2 permettent l'acheminement du faisceau laser vers l'échantillon, le faisceau étant parfaitement parallèle au plan de la table optique. La lentille convergente L1 permet de focaliser le faisceau d'excitation sur l'échantillon. Le choix de la distance focale de la lentille dépend de la densité d'excitation voulue pour exciter l'échantillon. De même, dans certains cas nous avons utilisé un objectif de microscope.

2.2.2.b. Porte échantillon

L'échantillon est posé verticalement sur un porte échantillon dans le cas des mesures à température ambiante ou à l'intérieur d'un cryostat dans le cas des mesures à basse température.

2.2.2.c. Cryogénie

Pour l'étude à basse température des échantillons, nous avons utilisé, soit un cryostat à circulation d'hélium permettant de travailler entre 4.2K et 300K, soit un cryostat à compression d'hélium permettant de travailler à des températures voisines de 10K (ARS DISPLEX DE-204 Closed Cycle Cryo-refrigerator).

2.2.2.d. Détection

La détection est composée d'une partie optique et d'une partie électronique. La partie optique est composée d'une lentille L2 de distance focale 50mm pour récolter la lumière émise, d'une lentille L3 de distance focale 100mm pour focaliser la lumière sur la fente du monochromateur. Comme monochromateur nous avons utilisé soit un H25 (Jobin-Yvon) soit un HR320 (Jobin-Yvon). Durant nos mesures, nous utilisons toujours un filtre passe haut pour couper le laser d'excitation. Le choix du détecteur dépend évidemment des plages de longueur d'onde d'émission. Dans le cas où nous voulons enregistrer dans le visible nous avons le choix entre un photomultiplicateur dans le visible (BURLE C31034 GaAs :Cs-O entre 300nm et 850nm) et un photomultiplicateur dans le domaine du visible et de l'infrarouge (Hamamatsu R5509-72 InP/InGaAs entre 300nm et 1700nm). Dans le cas d'un enregistrement dans l'infrarouge, nous avons utilisé une cellule au germanium refroidie à l'azote liquide, Northcoast modèle 403 L. Le domaine spectral de cette cellule est compris entre 700nm et 1700nm. Nos spectromètres sont calibrés d'une façon régulière. La procédure de calibration sera expliquée dans le paragraphe suivant.

Nous avons disposé sur le faisceau d'excitation un hacheur de faisceau (Stanford SR540) permettant de travailler entre 4Hz et 400kHz. La fréquence du hacheur de faisceau sera utilisée comme une fréquence de référence pour la détection synchrone qui éliminera le bruit en ne détectant que les signaux ayant la même fréquence fixée par le hacheur du faisceau.

2.2.2.e. Etalonnage du spectromètre.

Le système monochromateur a été étalonné spectralement avec :

1. un laser Argon (457nm, 479nm, 488nm, 496nm, 502nm et 514nm)
2. un laser He-Ne (633nm)
3. une lampe de sodium basse pression (589nm)
4. une diode (calibrée à l'aide d'un lambdamètre) accordable spectralement entre 1480nm et 1580nm (Tunics)

Notre système (monochromateur, détecteur, lentilles et filtre) possède une réponse (en intensité) qui varie en fonction de la longueur d'onde de détection. En enregistrant un spectre de luminescence, nous mesurons un nombre de photons par nm. Ce nombre de photons est donné par :

$$\phi_{mes} = K(\lambda) \times n(t, \lambda, S) \times t \times S \quad \text{Équation 2}$$

Où t est le temps de mesure et S la surface de détection des photons.

Nous obtenons le spectre d'émission corrigé de la réponse de l'appareil en divisant le spectre mesuré par $K(\lambda)$. Le spectre corrigé est toujours proportionnel à un nombre de photons par unité de longueur d'onde, $\phi(\lambda)$:

$$\phi(\lambda) = \frac{\phi_{mes}(\lambda)}{K(\lambda)} \quad \text{Équation 3}$$

Il est possible de déterminer la fonction d'appareil en calibrant le système de détection avec une lampe étalon. Nous avons utilisé une lampe étalon à filament de tungstène (Oriel modèle 63358). Le spectre d'éclairement énergétique (« SEE » en $\mu\text{W} \cdot \text{nm}^{-2} \cdot \text{cm}^{-2}$) est fourni par le constructeur.

$$n_L(t, \lambda, S) = SEE \times \lambda \quad \text{Équation 4}$$

La mesure du spectre d'émission de la lampe par notre système de détection nous donne le nombre de photons par unité de longueur d'onde ϕ_{mesL} .

$$\phi_{mesL} \propto K(\lambda) \times n_L(t, \lambda, S) \times t \times S \quad \text{Équation 5}$$

Le facteur de correction de l'appareil est donc :

$$K(\lambda) \propto \frac{\Phi_{mesL}(\lambda)}{n_L(t, \lambda, S)} = \frac{\Phi_{mesL}(\lambda)}{EES * \lambda} \quad \text{Équation 6}$$

Ainsi, nos spectres de fluorescence seront proportionnels à un nombre de photons par unité de longueur d'onde $\phi(\lambda)$ si nous divisons notre mesure par $K(\lambda)$, tous nos spectres sont corrigés de la réponse de l'appareil.

2.2.3. Mesure d'excitation de la Photoluminescence

La spectroscopie d'excitation de la photoluminescence est une technique qui permet d'obtenir une information sur l'absorption du matériau. Malheureusement cette technique ne permet pas de quantifier cette absorption. Expérimentalement, on fixe le monochromateur sur une longueur d'onde d'émission spécifique (l'émission à $1.53\mu\text{m}$ des ions Er^{3+} par exemple) et nous varions la longueur d'onde d'excitation à l'aide d'une source accordable (soit un laser soit une lampe). Le montage expérimental est identique à celui de l'expérience de photoluminescence.

2.2.4. Mesures de durée de vie de Photoluminescence

Le principe des mesures de temps de vie est le suivant : les ions sont excités à l'aide d'un laser à impulsion, la décroissance temporelle de l'intensité lumineuse est enregistrée pour une transition donnée. La durée de l'impulsion doit être plus petite que toute autre relaxation du système et la période des impulsions égale à 7 fois la durée de vie du niveau excité. Il faut aussi que l'énergie de l'excitation soit la plus faible possible pour éviter les processus non linéaires.

La Figure 7 représente le banc de mesure de durée de vie de photoluminescence. Les échantillons ont été excités à l'aide d'un laser à impulsions (10ns la largeur de l'impulsion). Ce laser est accordable dans le domaine du visible et de l'infrarouge. Il est constitué d'un cristal OPO pompé par un laser à solide de type YAG : Nd^{3+} . Le principe d'excitation et de collection de lumière est identique à celui expliqué pour l'expérience de photoluminescence. Le signal est enregistré soit à l'aide d'un oscilloscope numérique (Lecroy LT432 500MHz) soit à l'aide d'un analyseur multicanaux (Standford SR430). Dans le cas de l'enregistrement du déclin à $1.53\mu\text{m}$ des ions Er^{3+} , nous avons utilisé un filtre interférentiel (bande passante entre 1520nm et 1560nm).

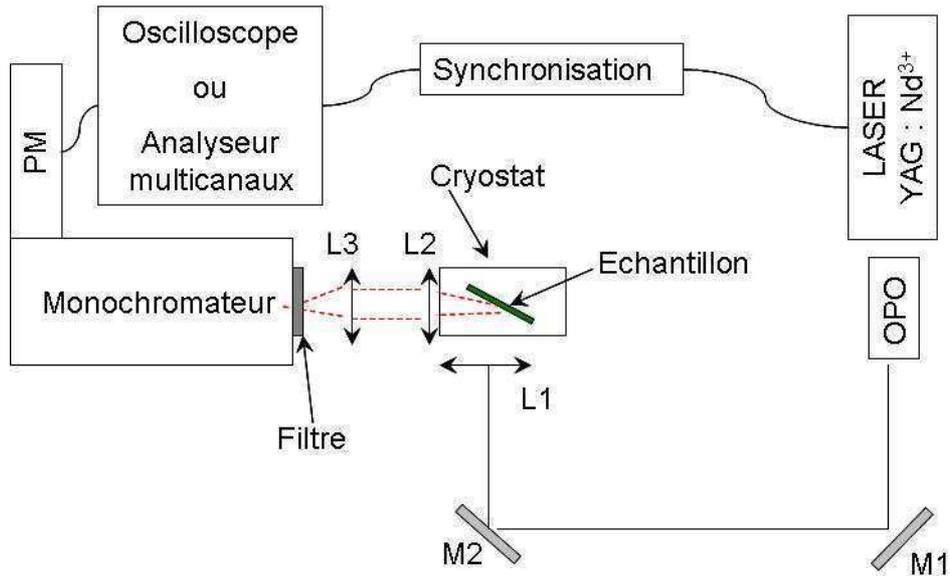


Figure 7 : Dispositif expérimental de durée de vie de photoluminescence à température ambiante et à basse température : M1 et M2 sont deux miroirs, L1 L2 et L3 des lentilles convergentes et PM est un photomultiplicateur.

2.3. Références

-
- ¹ L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1996).
- ² L. Rebohle, J. Von Borany, R. A. Yankov, W. Skorupa, I. E. Tyschenko, H. Frohb, and K. Leo, Appl. Phys. Lett. **68**, 2410 (1996).
- ³ P. Pellegrino, B. Garrido, J. Arbiol, G. Garcia, Y. Lebour and J. R. Morante, Appl. Phys. Lett **88**, 121915 (2006)
- ⁴ A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, and C. W. Pitt, J. Appl. Phys. **79**, 9291 (1996).
- ⁵ S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau, and R. Rizk, J. Lumin. **80**, 257 (1999).
- ⁶ A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, M. Federighi and C. W. Pitt Phys.: Condens. Matter **6** L324 (1994).
- ⁷ F. Gourbilleau, R. Madelon, C. Dufour, R. Rizk, Fabrication and optical properties of Er-doped multilayers Si-rich SiO₂/SiO₂: size control, optimum Er–Si coupling and interaction distance monitoring Optical Materials **27** 868–875 (2005)
- ⁸ G. Ledoux, Etude de la photoluminescence du silicium nanocristallin: Application astrophysique à l'émission rouge étendue, thèse (1999)
- ⁹ M. Fujii *et al.*, Appl. Phys. Lett. **71**, 1198 (1997).
- ¹⁰ M. Fujii *et al.*, J. Appl. Phys. **84**, 4525 (1998).

3. Environnement des ions Er³⁺

Dans ce chapitre, nous allons analyser l'environnement des ions Er^{3+} dans des couches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} . L'environnement des ions Er^{3+} dans ce type d'échantillon est un sujet rarement abordé dans la littérature.

Nous débuterons ce chapitre par des généralités nécessaires pour comprendre les propriétés des verres et le comportement des ions de terre rare dans les verres.

Dans un deuxième temps, nous présentons l'approche que nous avons choisie de suivre pour étudier l'environnement des ions Er^{3+} , à savoir une technique expérimentale d'affinement de raie de fluorescence. Nous présentons deux techniques que nous avons essayées d'appliquer : affinement de raie de fluorescence résonnante (RFLN) et non résonnante (FLN). Après avoir évoqué les difficultés rencontrées au cours des expériences de RFLN, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus sur trois échantillons codopés par des Np-Si et des ions Er^{3+} analysés par FLN. Nous allons déterminer la largeur inhomogène des ions Er^{3+} dans ces échantillons et nous allons expliquer la variation de la position du maximum d'émission en fonction de la taille des Np-Si. Enfin nous allons déterminer la distribution de sites des ions Er^{3+} dans ces couches.

3.1. Généralités

La structure vitreuse, à une échelle microscopique, présente un système non homogène. Etant une structure désordonnée, chaque ion incorporé dans le verre possédera un environnement "unique" : un site. Le champ local pour chaque site va être différent. Cette différence entre les différents sites se traduira par une variation des niveaux énergétiques, des probabilités d'émission radiative et non radiative des ions incorporés dans le verre. Les spectres d'absorption et d'émission ainsi que la décroissance temporelle d'un niveau excité se constitueront des contributions des différents sites. Ainsi, les spectres d'absorption et d'émission sont larges et la décroissance temporelle peut être différente d'une simple exponentielle.

En excitant les ions incorporés dans les verres à l'aide d'une source d'excitation très fine, à très basse température, seuls les ions dont la différence énergétique entre le niveau fondamental et le niveau excité est égale à l'énergie d'excitation seront excités. Cette excitation sélective permet de s'affranchir de l'élargissement inhomogène des ions et un spectre d'affinement de raie de fluorescence peut être enregistré. Dans une matrice vitreuse, les terres rares présentent des largeurs inhomogènes jusqu'à 1000 fois supérieures à celles mesurées dans un environnement cristallin. Le fait que la source d'excitation soit une source

monochromatique est une condition indispensable afin de réaliser une expérience d'affinement de raie de fluorescence. Cette source peut être une lampe comme dans le cas des expériences de Denisov¹ et al (lampe de mercure) ou un laser fin ajustable². La technique d'affinement de raie de fluorescence peut nous informer sur la variation des sites des ions, le couplage électron phonon ainsi que sur l'interaction entre les différents ions. Cette technique permet donc de sonder l'environnement local des ions, d'étudier les faibles variations structurales dans les verres. Les principaux ions de terre rare analysés à l'aide de la technique FLN sont : Pr³⁺ (³H₄→³P₀)³, Nd³⁺ (⁴I_{9/2}→⁴G_{5/2}, ²G_{7/2}, ⁴I_{9/2}→⁴F_{3/2},...) ⁴, Sm³⁺ (⁶H_{5/2}→⁴G_{5/2})⁷, Eu³⁺ (⁷F₀→⁵D_{0, 1, 2,3,...})^{5,6} et Yb³⁺ (²F_{7/2}→²F_{5/2})⁷. On trouve un très faible nombre de publications utilisant la technique FLN pour analyser l'environnement des ions Er³⁺^[16].

3.1.1. Structure vitreuse

Avant de commencer, il est nécessaire de préciser que la structure vitreuse reste un sujet de débat à l'heure actuelle. Si les chercheurs s'accordent sur le fait que ce type de structure se caractérise par un ordre à courte distance et un désordre à grande distance, la vision de l'organisation générale du verre ne cesse d'évoluer. Nous allons dans la suite présenter le modèle du réseau aléatoire continu.

Dans le modèle du réseau aléatoire continu développé par Zachariasen et Warren dans les années 30 pour les verres inorganiques, la structure vitreuse se caractérise par un ordre à courte distance et un désordre à grande distance. On est dans le cas d'un "désordre homogène". En effet, la symétrie et la périodicité à longue distance manquent dans le cas d'une structure vitreuse. On peut présenter cette structure comme un ensemble de polyèdres (des tétraèdres dans le cas de SiO₄ et des triangles dans le cas de BO₃ par exemple) reliés les uns aux autres par leurs sommets et ayant une orientation aléatoire. Une simple illustration bidimensionnelle d'une structure de verre de silicate de sodium est représentée sur la Figure 1. Dans le cas des ions de terre rare, l'incorporation de ces derniers dans une matrice vitreuse (SiO₂, GeO₂, B₂O₃) présente certaines difficultés. En effet, les tétraèdres constituant ces matrices sont étroitement liés à l'aide de liaisons dues aux atomes d'oxygène. Dans le cas où un modificateur de structure est présent dans la matrice vitreuse (ions Na⁺ par exemple), le réseau vitreux sera perturbé et les liaisons dues aux atomes d'oxygène seront modifiées. Ainsi, les ions de terre rare peuvent être incorporés plus facilement à proximité des atomes d'oxygène dans ces matrices perturbées car la structure est plus ouverte.

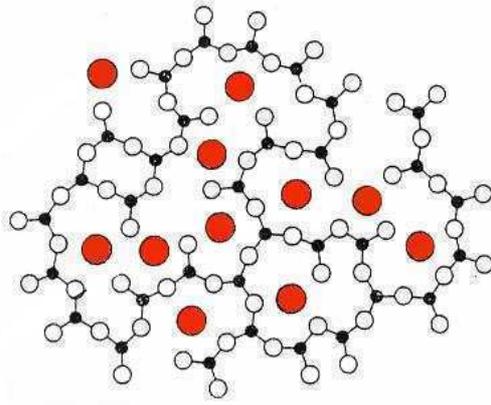


Figure 1 : illustration bidimensionnelle d'un verre de silicate de sodium. Les cercles noirs, les cercles vides et les cercles rouges représentent respectivement Si^{4+} , O^{2-} et Na^+ .

3.1.2. Elargissement des raies.

L'objectif de cette partie est d'étudier les différents mécanismes qui sont à l'origine des élargissements des spectres des ions de terre rare dans un verre. Ces mécanismes d'élargissement peuvent se regrouper en deux catégories : d'une part, les élargissements inhomogènes, d'autre part, les élargissements homogènes. Ces deux mécanismes sont présentés dans les deux paragraphes qui suivent.

3.1.2.a. Elargissement inhomogène

L'élargissement inhomogène est lié au fait que tous les ions dans la matrice (verre ou cristal) ne se trouvent pas exactement dans le même environnement, site. La forme d'une raie inhomogène est généralement une gaussienne. Dans le cas de la plupart des transitions des ions de terre rare dans les verres, la largeur inhomogène est de l'ordre de 100 à 500cm^{-1} . Dans le cas des cristaux, les valeurs de la largeur inhomogène sont inférieures à 1cm^{-1} ⁽⁷⁾. L'origine de l'élargissement inhomogène dans les cristaux est liée à la variation locale progressive du paramètre de maille, la présence d'impuretés... Signalons enfin que la largeur inhomogène ne dépend pas de la température.

3.1.2.b. Elargissement homogène

L'élargissement homogène est relatif à chaque atome pris individuellement. La forme d'une raie homogène est une lorentzienne. La largeur homogène d'une transition dépend de la

température de l'échantillon. Différents processus sont à l'origine de l'élargissement homogène d'une transition optique. Nous en citons les principaux :

- 1) Désexcitation par des voies radiatives et non radiatives vers des niveaux inférieurs. La largeur homogène est liée à la durée de vie des niveaux (principe d'incertitude de Heinsberg).
- 2) Processus d'interaction avec les phonons présents dans la matrice (collision inélastique).

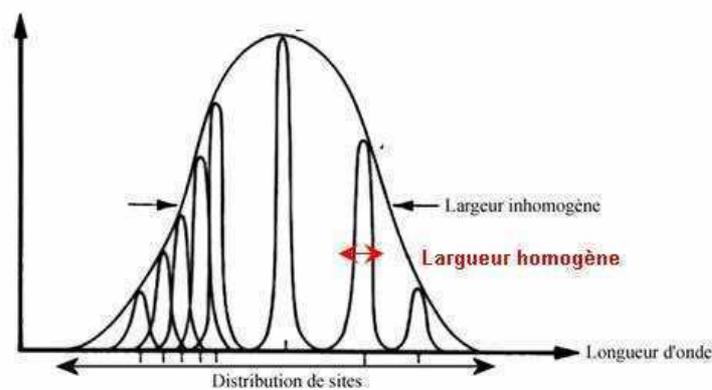


Figure 2 : Largeur homogène et largeur inhomogène.

Nous avons représenté sur la Figure 2 le profil typique d'une raie élargie de façon inhomogène qui forme l'enveloppe des raies homogènes. Il est admis que la forme de la raie inhomogène qui traduit la distribution de site dans la matrice est une Gaussienne, ce qui suppose une répartition statistique des ions dans une seule classe de site déformée d'un ion à un autre. La largeur de base de la Gaussienne est la distribution de sites.

3.1.3. L'effet néphélauxétique

L'effet néphélauxétique (du grec : nuage et expansion) a été observé pour la première fois en 1910 par Hofmann et al⁸ en comparant les bandes d'absorption de Er_2O_3 qui étaient décalées vers les faibles longueurs d'onde par rapport à d'autres composés (sels) contenant de l'erbium. A l'heure actuelle, il est admis que la raison majeure de la variation de la position

des bandes d'absorption et d'émission est la variation de la covalence de la liaison ion-ligand⁹. Nous savons que dans un complexe, la répulsion interélectronique est plus faible que dans l'ion libre, ce qui suggère que les électrons sont plus éloignés les uns des autres que dans l'ion libre. Cette "dilatation" des orbitales est appelée effet néphélauxétique. Jorgensen¹⁰ a défini le rapport β tel que :

$$\beta = \frac{B \text{ dans complexe}}{B \text{ dans ion libre}} \quad \text{Équation 1}$$

Où B est le paramètre de Racah qui correspond à la répulsion coulombienne.

Plus β est grand (proche de 1), plus la liaison ion-ligand est ionique. Plus ce paramètre est petit, plus la liaison ion-ligand est covalente. Ainsi, le pourcentage de covalence de liaison ion-ligand s'écrit :

$$(1 - \beta) \times 100 \quad \text{Équation 2}$$

Cette notion est semblable à celle du % de liaison ionique calculé à partir de la différence d'électronégativité entre les ions 1 et 2 qui constituent la liaison :

$$\%_{\text{ionique}} = 100 \left(1 - e^{-(x_1 - x_2)^2 / 4} \right) \quad \text{Équation 3}$$

Ainsi plus la liaison est covalente, plus l'énergie de transition est faible. Ceci est illustré par la Figure 3 dans le cas des ions gadolinium.

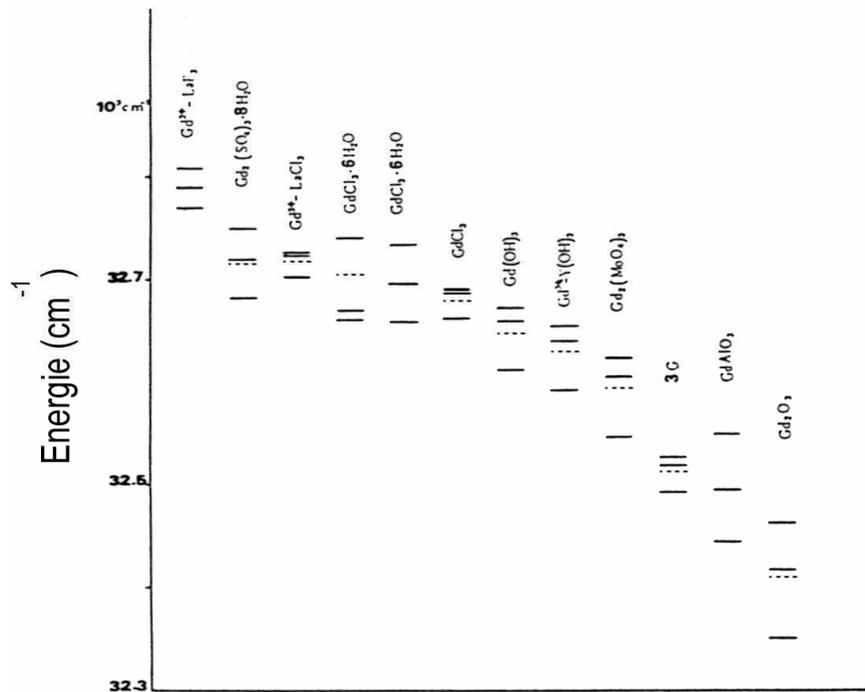


Figure 3 : illustration de l'effet néphélauxétique tirée de Caro et al¹¹ dans le cas du multiplet ${}^6P_{5/2}$ (à gauche) et ${}^6P_{7/2}$ pour divers composés du gadolinium ($4f^7$) (en trait pointillé la position du barycentre).

3.2. Environnement des ions Er^{3+} dans des couches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+}

Le spectre de luminescence des ions Er^{3+} est fortement lié à l'environnement de ces derniers. La caractérisation de l'environnement de l'erbium permet une meilleure compréhension des propriétés spectroscopiques de ceux-ci. Différentes études ont montré^{12,13} que, dans des couches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} , les ions Er^{3+} actifs sont à l'extérieur des Np-Si. Les ions Er^{3+} sont probablement présents à l'interface entre les Np-Si et SiO_2 . On voit sur la Figure 4 le spectre d'émission des ions Er^{3+} dans une couche de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} , un spectre de luminescence des ions Er^{3+} dans un verre de silice (élaboration par le technique de fusion)¹⁴ et un spectre de luminescence des ions Er^{3+} dans un verre d'aluminosilicate (élaboré en MCVD).

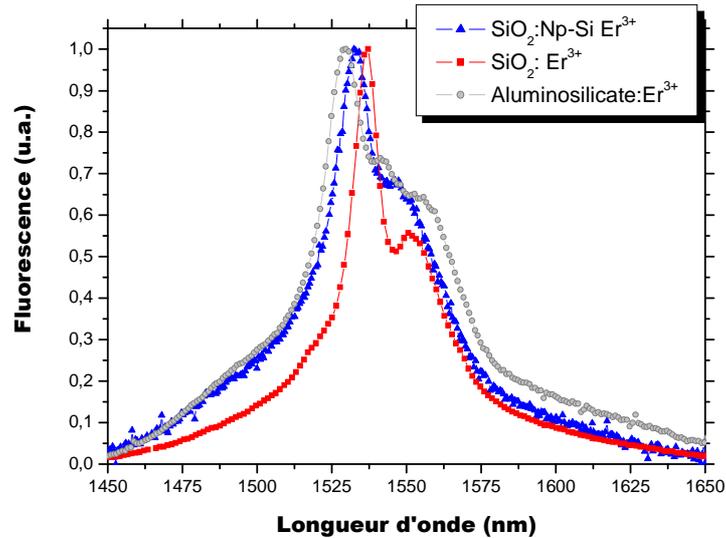


Figure 4 : spectres de luminescence des ions Er^{3+} dans une silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} et dans une silice dopée par des ions Er^{3+}

Nous observons sur la Figure 4 que le spectre de luminescence des ions Er^{3+} est beaucoup plus large dans le cas d'une silice codopée par des Np-Si que dans le cas d'une silice pure (élaborée par fusion). De cette observation, nous pouvons conclure que l'environnement des ions Er^{3+} est différent dans ces deux échantillons et que les ions Er^{3+} dans les couches contenant des Np-Si semblent être dans un environnement plus perturbé (spectre plus large).

Nous remarquons de même que la largeur du spectre de luminescence des ions Er^{3+} dans la silice codopée par des Np-Si est « comparable » à celui d'un verre d'aluminosilicate. Le spectre de luminescence des ions Er^{3+} dans un verre d'aluminosilicate est un des plus larges spectres enregistrés des ions Er^{3+} dans un verre.

Pour comprendre l'environnement des ions Er^{3+} nous allons utiliser des techniques spectroscopiques de sélection de site comme sonde locale des ions Er^{3+} . Des résultats obtenus nous allons tenter d'expliquer et de reconstruire le spectre de luminescence des ions Er^{3+} dans une couche de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} .

3.3. Spectroscopie de sélection de site.

Afin de réaliser des expériences de sélection d'une classe d'ions dans une matrice vitreuse, plusieurs possibilités sont offertes. Nous pouvons analyser les spectres de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation, la fréquence

d'excitation... Nous allons décrire ci-dessous le principe de l'expérience de sélection de site en variant la longueur d'onde d'excitation. Nous allons présenter la technique d'affinement de raie en excitation non résonnante (Fluorescence Line Narrowing FLN) et la technique d'affinement de raie en excitation résonnante (Resonant Fluorescence Line Narrowing RFLN).

3.3.1. Excitation non résonnante ou « FLN » (niveau $4I_{11/2}$)

Afin de simplifier l'explication de la technique d'affinement de raie de fluorescence sous excitation non résonnante, nous allons considérer le cas des ions Er^{3+} excités dans le niveau $4I_{11/2}$. Les niveaux $4I_{15/2}$, $4I_{13/2}$ et $4I_{11/2}$ sont décomposés en sous niveaux sous l'influence du champ local. On notera par $0,1,\dots,7$ les sous niveaux du multiplet $4I_{15/2}$, $0',1',\dots,6'$ les sous niveaux du multiplet $4I_{13/2}$ et $0'',1'',\dots,5''$ les sous niveaux du multiplet $4I_{11/2}$. Dans une matrice vitreuse, comme nous l'avons déjà vu, chaque ion Er^{3+} va se trouver dans un environnement ionique unique. Il présentera, par conséquent, des niveaux d'énergie qui lui sont propres. Nous avons présenté sur la Figure 5 les niveaux énergétiques d'un ion Er^{3+} présent dans un "site i, j et K".

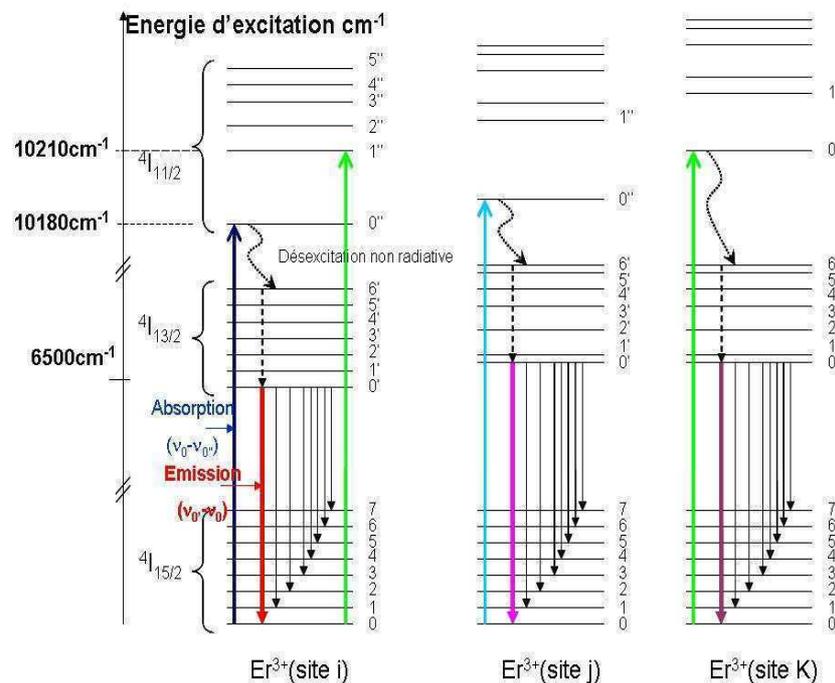


Figure 5 : illustration des caractéristiques de trois sites différents pour un ion erbium dans une matrice vitreuse. La position et l'éclatement Stark de ces niveaux varient d'un site à l'autre.

Ainsi, nous pouvons exciter une seule catégorie de site (site i par exemple) en amenant une quantité d'énergie suffisante ($h\nu_0 - h\nu_{0'}$) nécessaire pour effectuer un changement des états électroniques du plus bas sous niveau du multiplet $^4I_{15/2}$ (0) au plus bas sous niveau du multiplet $^4I_{11/2}$ (0''). Une relaxation non radiative, va amener la population électronique au plus bas sous niveau du multiplet $^4I_{13/2}$ (0'). Malheureusement cette relaxation va élargir spectralement la transition entre les niveaux $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Si on excite directement le niveau $^4I_{13/2}$ à l'aide d'une source accordable autour de 1.53 μm , nous obtenons des spectres de meilleure qualité (Figure 6). Une fois que l'électron est au plus bas sous niveau du multiplet $^4I_{13/2}$ (0'), il se désexcitera par émission radiative vers les différents sous niveaux du multiplet $^4I_{15/2}$ (0,1,...,7). L'émission entre les deux plus bas niveaux Stark est la plus probable. Nous appelons cette transition "émission zéro-zéro". L'"émission zéro-zéro" va varier d'un site à un autre. Ainsi en variant la longueur d'onde d'excitation nous pouvons sonder successivement les différents sites. Dans certain cas en excitant à haute énergie on peut exciter plusieurs sites (site K et site i flèche verte Figure 5). Cette coïncidence accidentelle est une cause supplémentaire d'élargissement des transitions.

3.3.2. Excitation résonnante ou « RFLN » (niveau $^4I_{13/2}$)

En excitant directement dans le niveau émetteur ($^4I_{13/2}$) nous évitons un élargissement lié à la relaxation entre le niveau dans lequel nous excitons et le niveau émetteur. Ainsi en travaillant avec une source accordable autour de 1.53 μm nous obtenons des spectres de meilleure qualité qu'avec une source à 800nm ou 980nm. C'est ce qu'on observe sur la Figure 6 où on compare deux spectres d'émission obtenus en excitant dans le niveau $^4I_{11/2}$ (FLN) et dans le niveau $^4I_{13/2}$ (RFLN). En effet, on observe que l'émission correspondante à l'émission zéro-zéro est beaucoup plus fine en RFLN qu'en FLN.

En faisant varier la température, nous pouvons obtenir la dépendance en température pour le couple terre rare/matrice étudié et avoir des informations sur la largeur homogène de la transition.

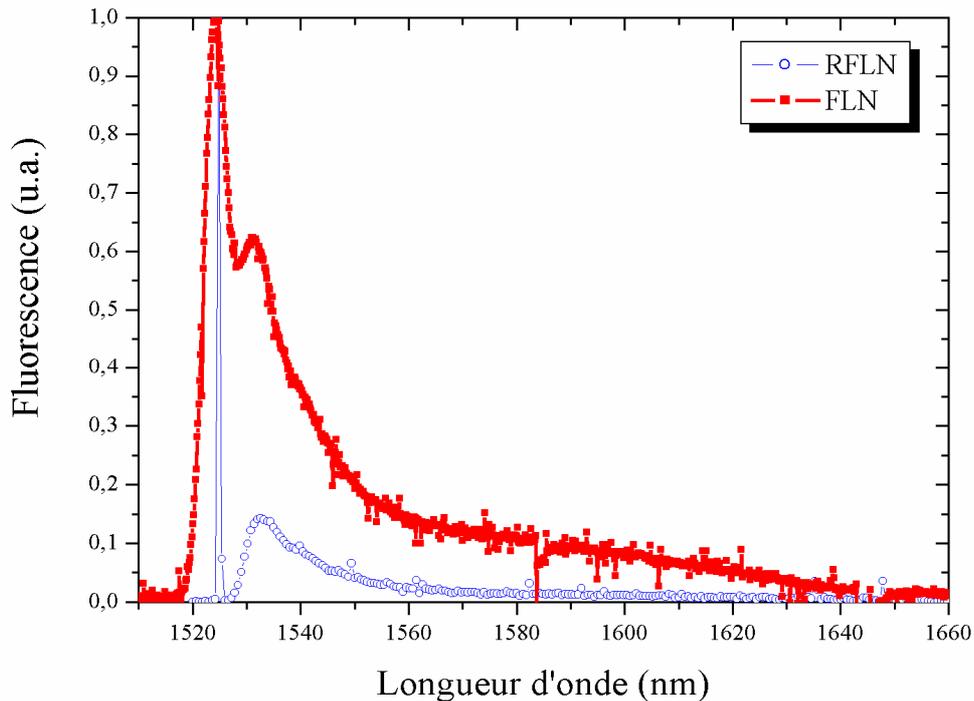


Figure 6 : Comparaison des spectres obtenus dans le cas d'expériences d'affinement de raie résonnante (excitation ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$) et non résonnante (excitation ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) dans le cas d'un verre d'aluminosilicate.

L'enregistrement de spectre de luminescence à très basse température ($\sim 4\text{K}$) permet de déterminer la position des niveaux Stark qui constituent les multiplets mis en jeu dans la transition à 1.53 des ions Er^{3+} . L'intérêt de se placer à très basse température réside dans le fait que seul le niveau bas de chaque multiplet est peuplé. Des spectres d'émission (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) nous pouvons isoler les transitions qui impliquent les sous niveaux des multiplets ${}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{I}_{13/2}$. En général l'excitation dans le niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$ n'est pas une condition nécessaire pour déterminer les niveaux Stark (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). Dans le cas des ions Er^{3+} dans la silice cette condition s'impose car on n'arrive pas à distinguer facilement les transitions mises en jeu.

3.4. Résultats expérimentaux

3.4.1. Affinement de raie de fluorescence par excitation non résonnante.

Le laser accordable saphir dopé au titane permet d'exciter efficacement les ions Er^{3+} dans le multiplet $^4\text{I}_{11/2}$. Nous notons qu'une excitation dans le multiplet $^4\text{I}_{9/2}$ était possible mais nous aurions été confrontés à deux inconvénients :

- Elargissement de la transition supplémentaire dû à la relaxation du niveau $^4\text{I}_{9/2}$ au niveau $^4\text{I}_{11/2}$;
- Augmentation de la probabilité d'absorption dans l'état excité (ESA).

On voit sur la Figure 7 le spectre d'excitation de l'émission à $1.53\mu\text{m}$ en excitant le niveau $^4\text{I}_{11/2}$. Nous remarquons que pour une excitation à plus longueur d'onde que 985nm aucun site des ions Er^{3+} est excité. Lorsqu'on excite à une longueur d'onde inférieure à 975nm on arrive à exciter plusieurs sites simultanément.

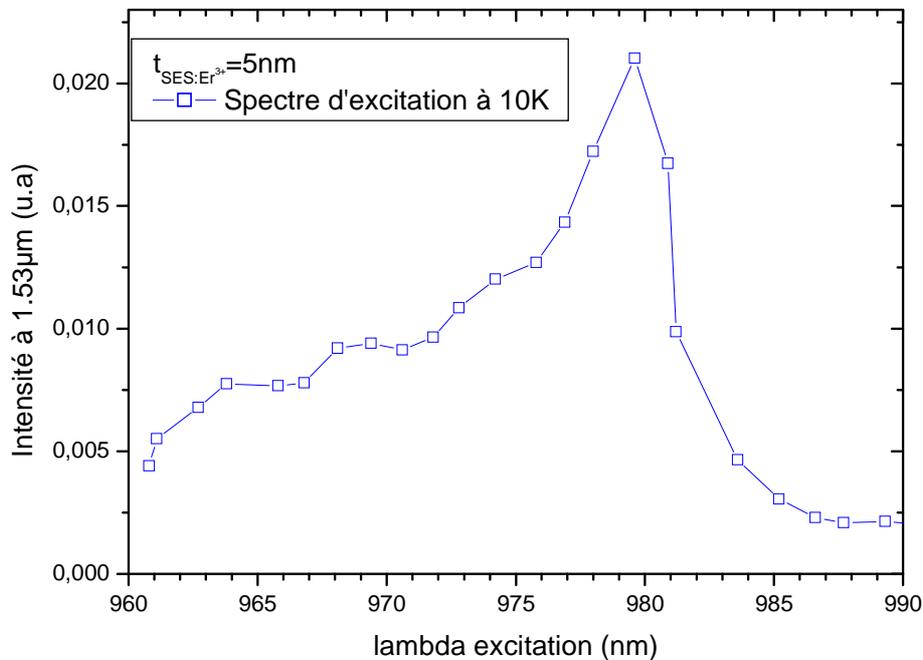


Figure 7 : Spectre d'excitation du niveau $^4\text{I}_{11/2}$ des ions Er^{3+} dans $t_{\text{SES:Er}}=5\text{nm}$ à 10K . La longueur d'onde de détection est égale à $1.53\mu\text{m}$

Nous avons essentiellement analysé l'affinement du spectre de photoluminescence des échantillons $t_{\text{SES:Er}}=2.5\text{nm}$, 3nm et 5nm en excitant entre 982nm et 975nm environ. Nous avons tenté d'analyser une couche mince de silice dopée par des ions Er^{3+} et élaborée par pulvérisation. Malheureusement nous avons rencontré un problème de régulation de température du cryostat au cours de l'expérience. Les Figures 8, 9 et 10 représentent les

spectres d'affinement de raie de fluorescence sous excitation sélective dans le niveau $^4\text{I}_{11/2}$ entre 982nm et 975nm. Nous avons de plus présenté un spectre d'émission à 10K sous une excitation à haute énergie (~965nm). Les intensités de tous les spectres, à l'exception de l'excitation à haute énergie, sont à la même échelle. Les cercles correspondent à la position de l'émission zéro-zéro. Les flèches sont un guide pour l'œil pour se rendre compte que l'émission des ions Er^{3+} sous une excitation à haute énergie est due à la contribution des différents sites présents. En règle générale, plus l'excitation dans la bande d'absorption se fait à haute énergie plus le spectre s'élargit et se décale vers les courtes longueurs d'onde. Cette observation a déjà été présentée dans la littérature^{4,5}.

Le décalage en longueur d'onde du pic principal (émission zéro-zéro) nous renseigne sur l'étendue de la distribution de site. Pour une excitation entre 982nm et 975nm, la position de l'émission zéro-zéro se déplace environ de 6550cm^{-1} et 6495cm^{-1} pour les trois échantillons. La distribution des sites est donc 55cm^{-1} . A titre de comparaison la distribution de site dans des verres de silicate est de $35\text{cm}^{-1[15]}$ et dans une matrice d'aluminosilicate est de $107\text{cm}^{-1[15]}$.

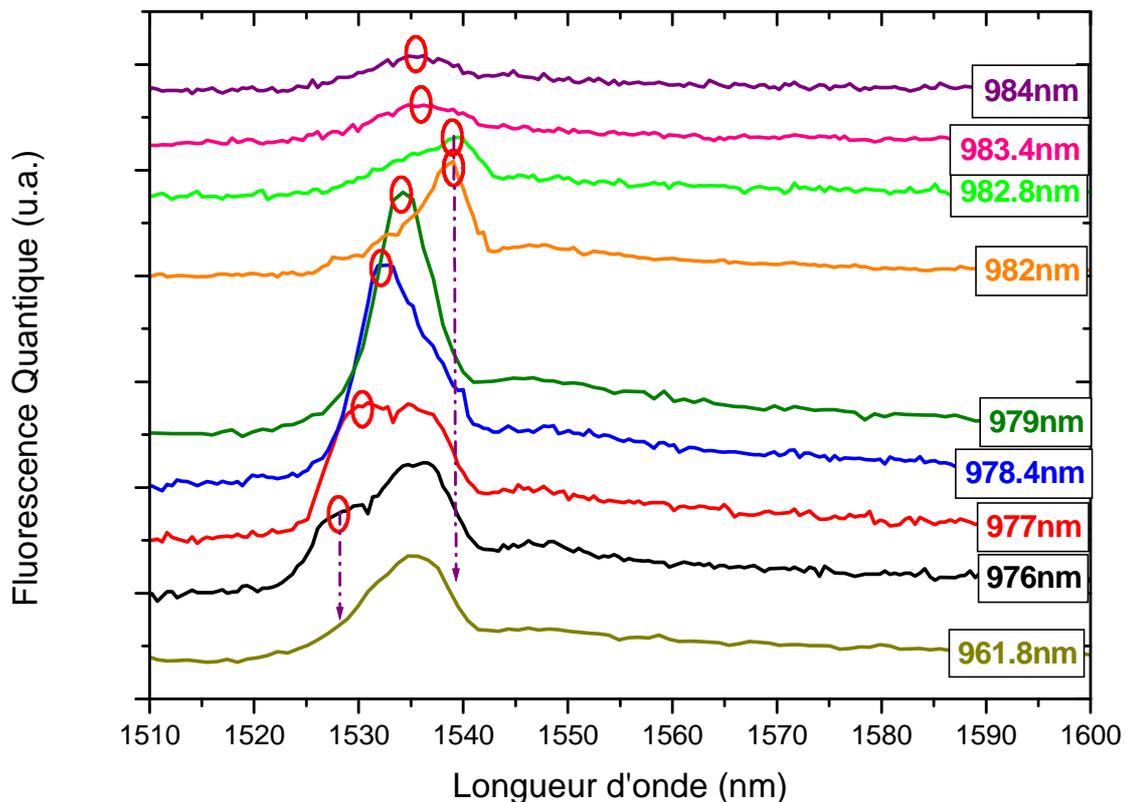


Figure 8 : Affinement du spectre de fluorescence $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ des ions Er^{3+} dans $t_{\text{SES}}:\text{Er}=5\text{nm}$ par excitation sélective à 10K.

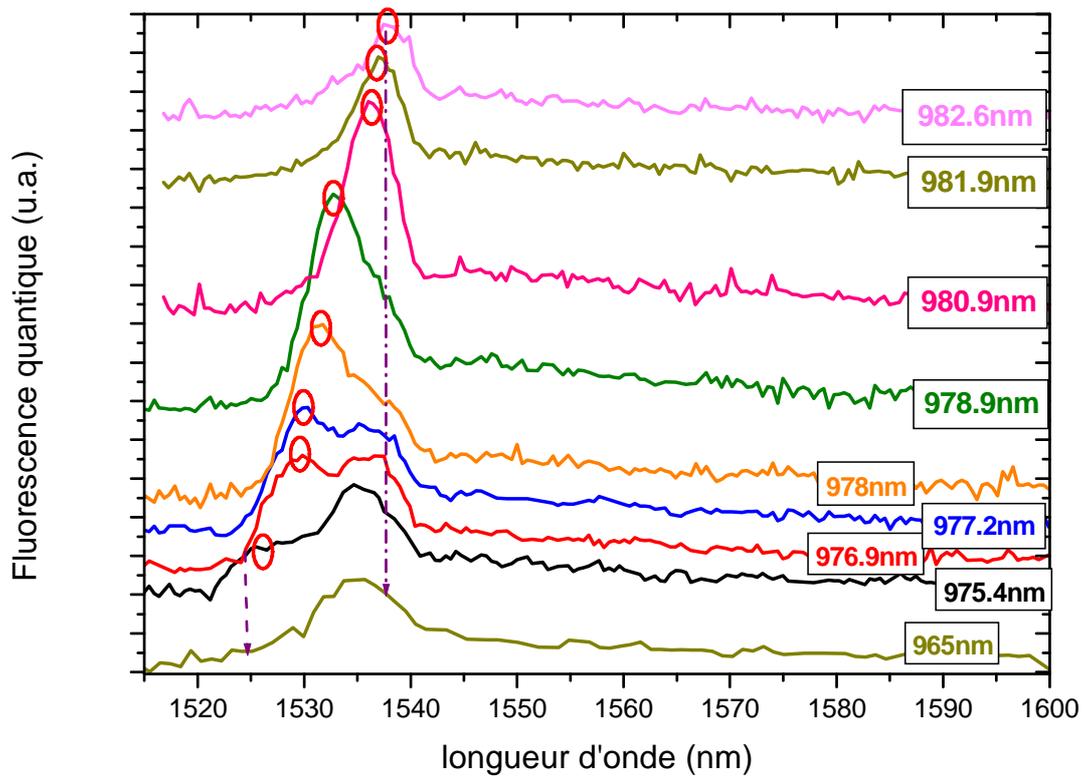


Figure 9 : Affinement du spectre de fluorescence ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ des ions Er³⁺ dans $t_{SES:Er}=3\text{nm}$ par excitation sélective à 10K.

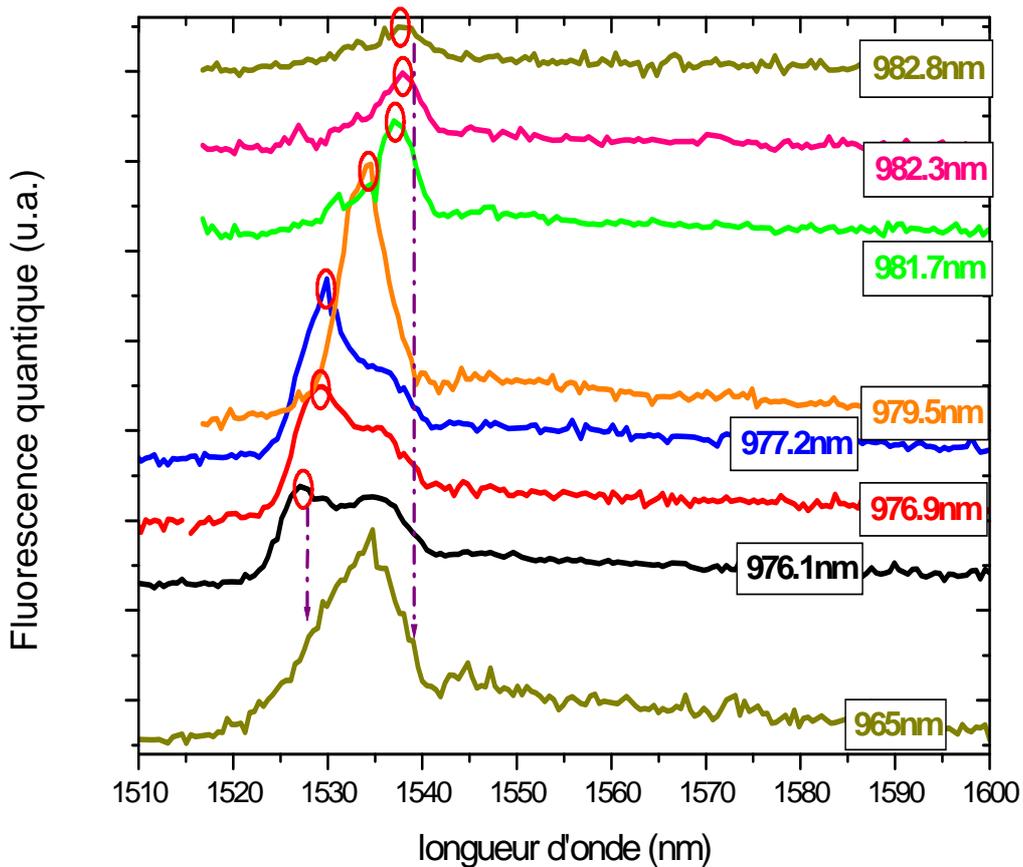


Figure 10 : Affinement du spectre de fluorescence ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+} dans $t_{\text{SES}:\text{Er}} = 2.5\text{nm}$ par excitation sélective à 10K.

La position des émissions zéro-zéro (cercle) en fonction de l'énergie d'excitation issues des expériences d'affinement de raies pour $t_{\text{SES}:\text{Er}} = 2.5\text{nm}$, 3nm et 5nm sont rassemblées dans la Figure 11. On remarque que l'énergie de la raie zéro-zéro se décale vers les grandes énergies lorsque la taille des Np-Si diminue. Nous pensons que cette diminution de l'énergie des transitions est liée à l'environnement ionique des ions Er^{3+} qui varie en fonction de la taille des Np-Si : plus la taille des Np-Si est grande plus l'environnement des ions Er^{3+} est covalent (plus ionique). Le décalage de l'énergie des transitions en fonction du degré de covalence est connu sous le nom d'effet néphélauxétique⁹. En plus, nous remarquons une variation linéaire de la position de l'émission zéro-zéro en fonction de la longueur d'onde d'excitation (une distribution de site continue). Cette observation peut être interprétée par la présence d'une seule classe de sites dans la limite de la technique utilisée (distribution gaussienne)¹⁶. Chaque ion Er^{3+} se trouve dans un site qui diffère légèrement d'un ion à un autre.

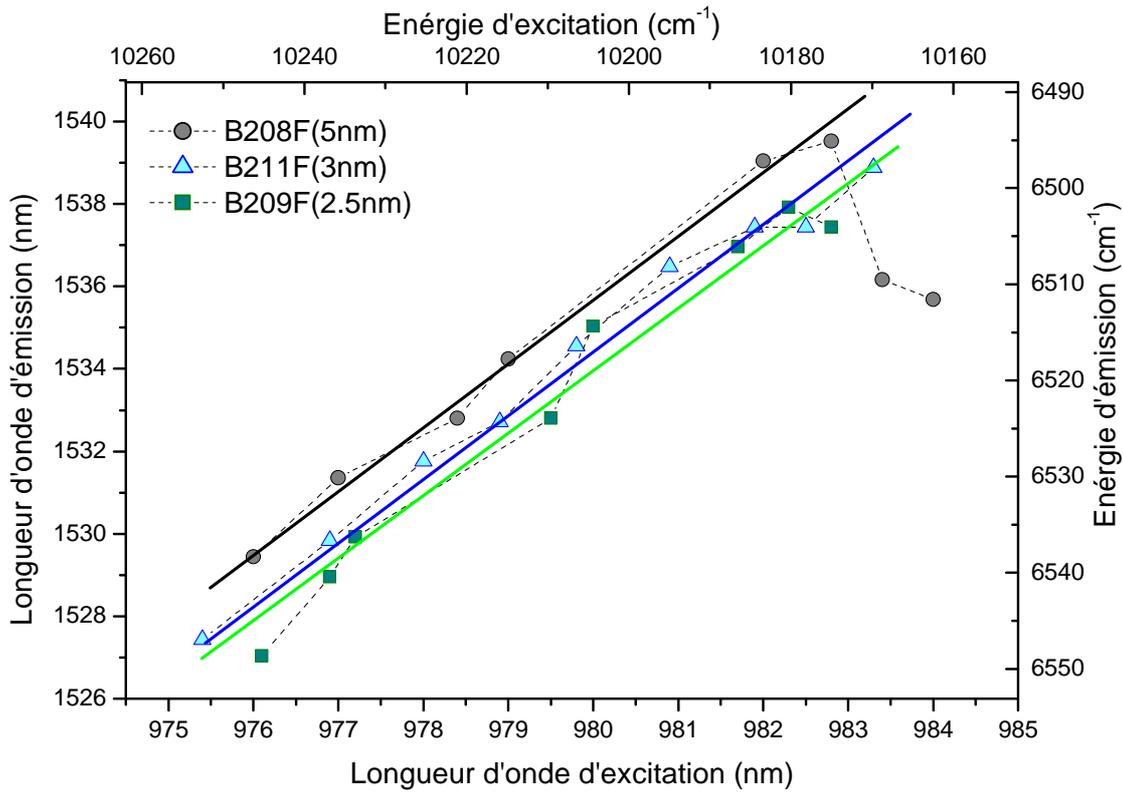


Figure 11 : Position de l'émission zéro-zéro en fonction de la longueur d'onde d'excitation (l'énergie d'excitation) pour $t_{\text{SES}:\text{Er}}=2.5\text{nm}$, 3nm et 5nm .

Nous présentons sur la Figure 12 l'évolution de l'intensité de la raie zéro-zéro des échantillons $t_{\text{SES}:\text{Er}}=2.5\text{nm}$ et 3nm en fonction de l'énergie d'excitation. Les symboles représentent les mesures expérimentales. Il est intéressant de tenter d'ajuster les courbes expérimentales par des distributions gaussiennes. L'accord entre les données expérimentales et l'ajustement à l'aide d'une simple gaussienne (une seule classe de sites) est satisfaisant.

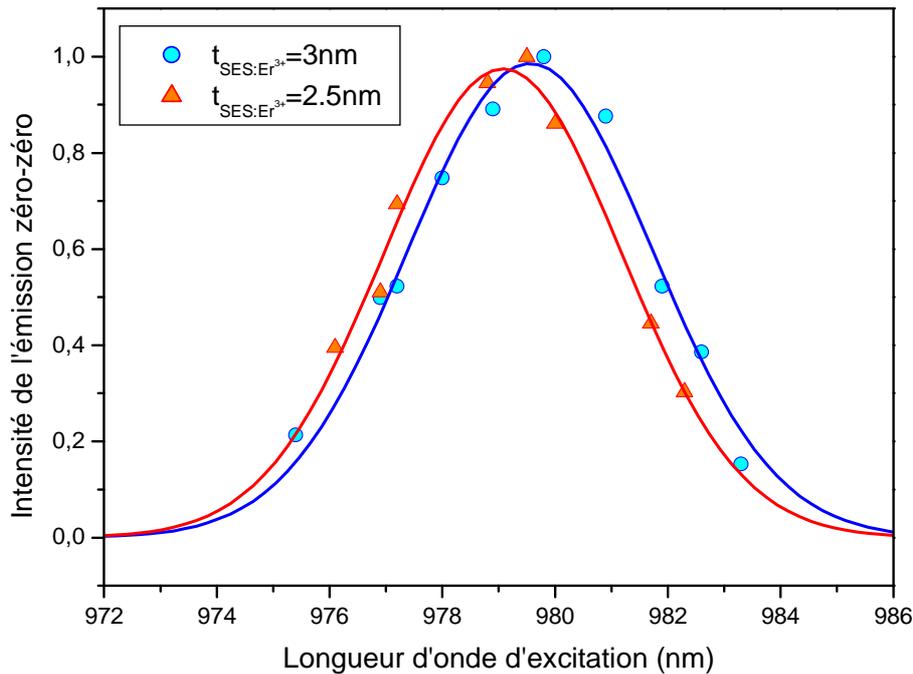


Figure 12 : Intensité de l'émission zéro-zéro en fonction de la longueur d'onde d'excitation (l'énergie d'excitation) pour $t_{\text{SES:Er}^{3+}}=2.5\text{nm}$ et 3nm .

A l'aide de la technique FLN nous sommes parvenus à déterminer l'existence d'une seule classe de sites et nous avons déterminé la largeur inhomogène (55cm^{-1}). La largeur inhomogène toute seule ne nous permet pas de reconstruire le spectre de luminescence des ions Er^{3+} . La largeur homogène et l'éclatement Stark sont des données nécessaires. Ainsi l'utilisation d'une autre technique, la RFLN, s'impose.

3.4.2. Affinement de raie de fluorescence par excitation résonnante.

L'utilisation de la technique d'affinement de raie résonnante (RFLN excitation dans le niveau $^4\text{I}_{13/2}$) comme sonde locale de l'environnement des ions Er^{3+} dans des couches codopées par des Np-Si et des ions Er^{3+} était un but majeur dans le cadre de ma thèse. Plusieurs tentatives d'expériences ont été réalisées mais malheureusement nous ne sommes pas arrivés à nos fins. En effet, le nombre de photons détectés était très faible et cela est dû à :

- Le nombre d'ions Er^{3+} excités était très faible. En effet comme ces expériences sont réalisées sur des couches minces (épaisseur des couches inférieures à $1\mu\text{m}$), le volume

excité par le faisceau d'excitation était petit. Une autre difficulté s'ajoute au fait que les lasers fins accordables entre 1480nm et 1550nm disponibles ne sont pas puissants (puissance inférieure à 10mW).

- b) Une difficulté technique liée au fait qu'on détecte la photoluminescence à la même longueur d'onde que le laser excitateur sans être gêné par ce dernier. Pour s'affranchir de cette difficulté, nous avons utilisé une technique déjà développée au laboratoire qui consiste à stopper le laser avant le détecteur. Cette technique consiste à mettre un hacheur de faisceau sur les voies d'excitation et d'émission. Ensuite, nous synchronisons l'ensemble de manière à ce qu'en cours de détection nous bloquons le laser. Ce type de montage expérimental ne permet pas d'enregistrer la photoluminescence émise à un temps inférieur à 1ms. Donc, nous n'avons pas accès aux informations à un temps court (inférieur à 1ms) et nous perdons une grande quantité de signal.

Afin de remédier à ces deux inconvénients majeurs, nous avons divisé l'expérience en trois parties (source d'excitation, temps de coupure du système et détection) et nous avons essayé d'améliorer chaque partie individuellement.

- a) Source d'excitation : Comme nous l'avons déjà cité la puissance de notre diode laser à $1.5\mu\text{m}$ était inférieure à 10mW. Afin d'augmenter la puissance d'excitation nous avons utilisé un amplificateur (EDFA). La puissance à la sortie de l'EDFA était égale à 50mW. Certes, nous avons augmenté la puissance de l'excitation mais malheureusement nous avons créé une nouvelle source de bruit due à l'émission spontanée amplifiée des ions Er^{3+} dans l'EDFA. Nous avons donc des photons qui ont la même énergie et durée de vie que les photons émis par les ions Er^{3+} insérés dans nos couches. Par conséquent, nous ne sommes pas arrivés à distinguer les photons provenant de la source d'excitation des photons provenant des couches. Une possibilité est d'utiliser des réseaux de Bragg afin d'éliminer toute sorte d'émission parasite émise par l'EDFA. Malheureusement, nous ne sommes pas arrivés à tester cette possibilité.
- b) Temps de coupure du système : A la place du hacheur du faisceau nous avons utilisé un système composé de deux obturateurs ("shutter"), le premier posé sur la voie d'excitation et le second sur la voie de détection. Ce système fonctionne de la manière suivante : en cours d'excitation le deuxième obturateur est fermé (laser bloqué) et en

cours de détection le premier obturateur est fermé (détection de la photoluminescence sans laser). En utilisant ce système, nous avons amélioré notre temps de coupure d'une centaine de microseconde.

- c) Détection : La photoluminescence étant hachée à une fréquence f_1 (fréquence de l'obturateur), nous avons utilisé une amplification à détection synchrone pour enregistrer le signal. Nous pensons que d'autre technique d'enregistrement (comptage de photon par exemple) peut apporter une amélioration.

Malgré tous nos efforts au cours de ma thèse nous ne sommes pas arrivés à réaliser des mesures de RFLN sur nos couches minces. Nous avons cité les causes et présenté des solutions dont certaines ont été testées. Mais le but de cette expérience n'est pas atteint à savoir la détermination de la largeur homogène et de l'éclatement Stark.

3.5. Conclusion et perspectives

Tout au long de ce chapitre nous avons essayé d'identifier l'environnement des ions Er^{3+} dans des couches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} en appliquant une technique d'affinement de raie de fluorescence. Nous avons mis en évidence la présence d'un seul type de classe de site des ions Er^{3+} . En plus, nous avons déterminé que la distribution de sites des ions Er^{3+} est très large dans nos échantillons (55 cm^{-1}). Ces deux observations indiquent que tous les ions Er^{3+} actifs sont présents dans la silice, mais cette silice est très perturbée. Cette conclusion contredit les hypothèses avancées dans la littérature indiquant que les ions Er^{3+} sont présents dans trois régions : à l'intérieur des Np-Si, dans une couche de silice sous stochiométrique autour des Np-Si et dans la silice. Nous avons remarqué au cours des expériences que le maximum d'émission en excitant à une longueur d'onde donnée se décale vers les courtes longueurs d'onde lorsque la taille des Np-Si diminue. Nous avons expliqué cette observation par le changement de l'environnement ionique des ions Er^{3+} en fonction de la taille des Np-Si.

Nous n'avons pas pu vérifier si la perturbation de la silice est due à la présence des Np-Si ou à la méthode d'élaboration. L'analyse d'une couche de silice dopée uniquement par des ions Er^{3+} pourrait nous informer. Pour une meilleure compréhension du spectre de luminescence des ions Er^{3+} dans des couches codopées par des Np-Si et des ions Er^{3+} des informations comme la largeur homogène et l'éclatement Stark sont indispensables. Ainsi de futures

expériences doivent être effectuées pour arriver à reconstruire le large spectre d'émission des ions Er^{3+} .

3.6. Références

- ¹ Y. V. Denisov, V. A. Kizel, Energy migration in europium-activated borate glasses and relative location of energy levels. *Opt. Spect.* 23, 251 (1967).
- ² A. Szabo, laser induced fluorescence line narrowing in ruby, *Phys. Rev. Lett.* 27, 323 (1971).
- ³ J. Hegarty and W. M. Yen, Optical Homogeneous Linewidths of Pr³⁺ in BeF₂ and GeO₂ Glasses, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1126 - 1130 (1979)
- ⁴ C. Brecher L. A. Riseberg M. J. Weber, Line-narrowed fluorescence spectra and site-dependent transition probabilities of Nd³⁺ in oxide and fluoride glasses, *Phys. Rev. B* 18, 5799 - 5811 (1978)
- ⁵ C. Brecher and L. A. Riseberg, Laser-induced line-narrowing of Eu³⁺ fluorescence in fluoroberyllate glass: Site-dependent spectroscopic properties and their structural implications, *Phys. Rev. B* 21, 2607 - 2618 (1980)
- ⁶ C. Brecher and L. A. Riseberg, Laser-induced fluorescence line narrowing in Eu glass: A spectroscopic analysis of coordination structure, *Phys. Rev. B* 13, 81 - 93 (1976)
- ⁷ M. J. Weber, Laser excited fluorescence spectroscopy in glass, *Laser Spectroscopy of Solids* Springer-Verlag, Berlin 189 (1966)
- ⁸ K. A. Hofmann, H. Kirmreuther : *Z. Phys. Chem.* 71, 312 (1910)
- ⁹ A. Tesar, J. Campbell, M. Weber, C. Weinzapfel, Y. Lin, H. Meissner, H. Toratani, Optical properties and laser parameters of Nd³⁺ doped fluoride glasses, *Opt. Mat.* 1 217-234 (1992)
- ¹⁰ R. Reisfeld, C. K. Jorgensen, *Laser and excited states of rare earth*, Springer Verlag (1977)
- ¹¹ P. Caro, E. Antic, L. Beaury, O. Beaury, J. Derouet, M. Faucher, G. Guttel, O. K. Moune et P. Porcher, L'évolution des niveaux d'énergie des configurations 4f^N en phase solide en fonction des structures cristallines, *Colloques internationaux CNRS, N°225- Spectroscopie des éléments de transitions et des éléments lourds dans les solide* 1976.
- ¹² X. L. Wu, Y. F. Mei, G. G. Siu, K. L. Wong, K. Moulding, M. J. Stokes, C. L. Fu, and X. M. Bao , Spherical Growth and Surface-Quasifree Vibrations of Si Nanocrystallites in Er-Doped Si Nanostructures, *Phys. Rev. Lett.* 86, 3000–3003 (2001)
- ¹³ Giorgia Franzo` , Domenico Pacifici, Vincenzo Vinciguerra, Francesco Priolo, Fabio Iacona Er³⁺ ions–Si nanocrystals interactions and their effects on the luminescence properties *Appl. Phys. Lett.* 76 2167-2169 (2000)
- ¹⁴ M. Marcus, A. Polman, local structure around Er, *J. Non. Crys. Sol.* 136 260-265 (1991)
- ¹⁵ L. Bigot, PHD thesis, LPCML- Université Claude Bernard-Lyon1 (2002).

¹⁶J.C. Oliveira, A. Cavaleiro, M.T. Vieira, L. Bigot, C. Garapon, B. Jacquier, J. Mugnier, *Optical Materials* 24 321–325 (2003).

4. Transfert d'énergie entre Np-Si et ions Er³⁺

Nous allons consacrer ce chapitre à la compréhension des phénomènes de transfert d'énergie entre les Np-Si et les ions Er³⁺. La compréhension du processus de transfert entre les Np-Si et les ions Er³⁺ est tout à fait essentielle pour optimiser le rendement de luminescence des ions Er³⁺. Dans la première partie de ce chapitre nous allons présenter des généralités sur le transfert d'énergie. Nous allons développer le cas du transfert direct par interaction dipolaire électrique ou par échange électronique. Dans la deuxième partie nous allons présenter la problématique du déclin des Np-Si et les raisons qui nous ont poussées à analyser le déclin des ions Er³⁺. Ainsi dans la troisième partie nous allons présenter les résultats concernant les déclins des ions Er³⁺ publiés dans la littérature. Dans la quatrième partie nous analyserons un modèle récemment publié permettant de décrire l'évolution du déclin des ions Er³⁺. Nous illustrerons notre démarche expérimentale et nos résultats dans la cinquième partie pour vérifier ce modèle.

4.1. Généralités sur les transferts d'énergie

La terminologie utilisée pour distinguer les différents types de transfert d'énergie n'est pas toujours identique d'un auteur à un autre. Nous allons rappeler la terminologie couramment utilisée que nous allons adopter. Le transfert d'énergie a lieu entre un ion donneur D (appelé aussi sensibilisateur) qui va céder son énergie et un ion accepteur qui va récupérer cette énergie. Nous distinguons deux cas :

1. l'accepteur se trouve initialement dans son état fondamental,
2. l'accepteur se trouve dans un état excité.

Nous allons développer les différents types (Figure 1) de transfert d'énergie qui peuvent être mis en évidence lorsque les ions accepteurs sont dans l'état fondamental.

Dans le cas d'un transfert d'énergie radiatif : le donneur se désexcite en émettant un photon qui sera absorbé par l'accepteur. Le transfert radiatif dépend du recouvrement entre le spectre d'émission de l'ion donneur et le spectre d'absorption de l'ion accepteur. Mais également, le transfert radiatif dépend de la forme géométrique de l'échantillon : plus la dimension de l'échantillon est grande plus la probabilité de réabsorption du photon émis par le donneur sera importante. Il existe deux critères pour distinguer un transfert radiatif d'un transfert non radiatif. Le spectre d'émission des ions donneurs en présence des ions accepteurs sera modifié (présence d'un trou spectral) par rapport au spectre des ions donneurs sans accepteurs. La durée de vie de photoluminescence des donneurs ne sera pas affectée par la présence des accepteurs. On peut observer un allongement du déclin des accepteurs.

Dans le cas d'un transfert d'énergie non radiatif trois types d'interaction peuvent intervenir : interaction électrostatique, interaction magnétique ou interaction d'échange. Dans le cas des terres rares l'interaction magnétique est généralement négligée par rapport à l'interaction électrostatique. L'interaction d'échange a lieu lorsque les ions sont suffisamment proches pour que leurs nuages électroniques respectifs se recouvrent. Si le transfert non radiatif est non résonnant le donneur cédera, en se désexcitant, plus ou moins d'énergie que nécessite l'excitation de l'ion accepteur. Ce type de transfert peut être rendu possible par l'émission de phonons dans la matrice pour conserver l'énergie en lien avec l'excitation du donneur. On parlera alors de transfert d'énergie assisté par des phonons.

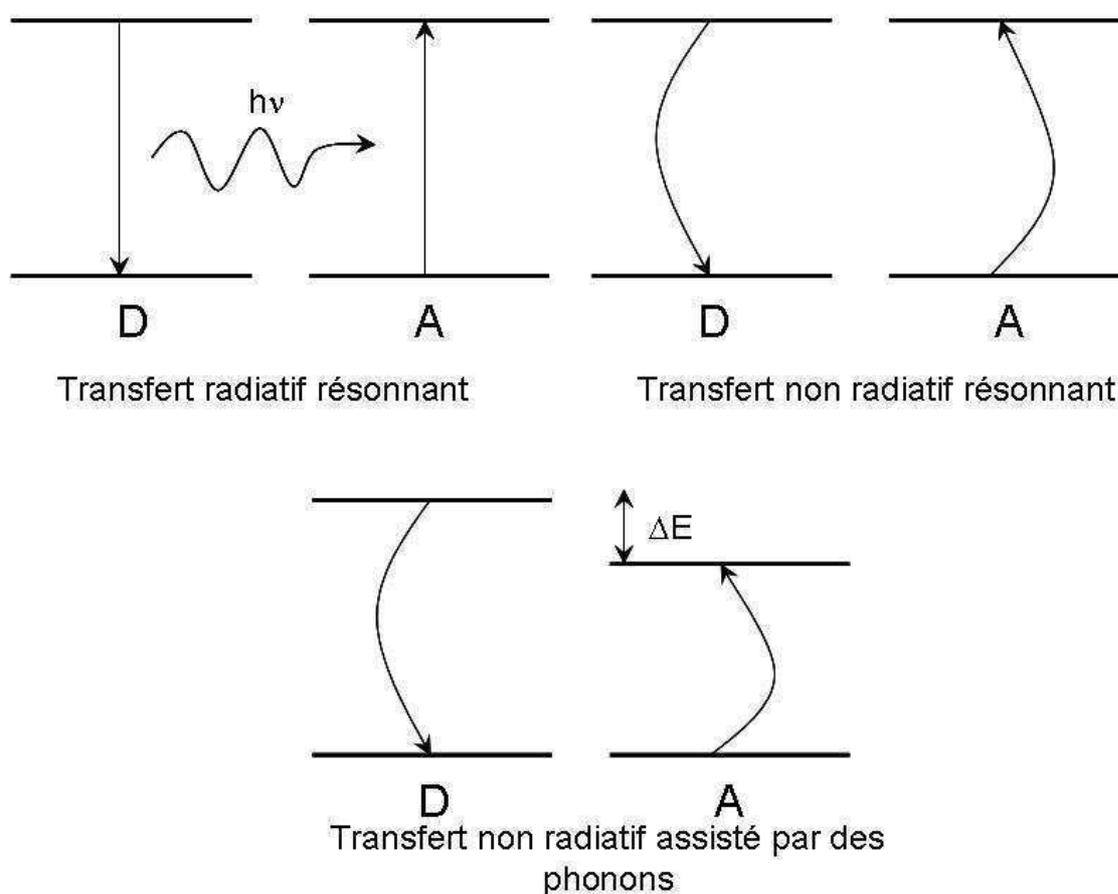


Figure 1 : différents processus de transferts d'énergie avec l'ion accepteur dans le niveau fondamental

Nous allons nous intéresser maintenant aux transferts d'énergie non radiatifs sans migration d'énergie entre les ions donneurs. Dans un premier temps nous allons présenter le cas d'une interaction de type dipôle-dipôle et dans un deuxième temps nous présentons le cas de transfert par échange.

4.1.1. Interaction dipôle-dipôle

Le modèle de Förster¹ considère le dipôle électrique généré par l'onde électromagnétique au sein de l'ion donneur et celui de l'accepteur induit par l'ion donneur. Entre ces deux dipôles électriques, un processus de transfert d'énergie non radiatif peut se produire.

Le pompage optique (onde électromagnétique) des ions donneurs va générer un dipôle au sein de ces ions $\mathbf{P}_{\text{donneur}}$. Ce dipôle va créer un champ électrique $\mathbf{E}_{\text{donneur}}$ défini par :

$$\vec{E}_{\text{donneur}} = \frac{3\vec{n}(\vec{P}_{\text{donneur}} \cdot \vec{n}) - \vec{P}_{\text{donneur}}}{R^3} \quad \text{Équation 1}$$

$$\text{Où } \vec{P}_{\text{donneur}} = \alpha_{\text{induite}(\text{donneur})} \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E}_{\text{electro}} \quad \text{Équation 2}$$

Où $\alpha_{\text{induite}(\text{donneur})}$ est la polarisabilité induite de l'ion donneur, R est la distance entre le donneur et l'accepteur, n est le vecteur unitaire séparant le donneur de l'accepteur, ϵ_0 est la permittivité du vide, E_{electro} le champ créé par l'onde électromagnétique. Ce champ $\mathbf{E}_{\text{donneur}}$ est ressenti par l'accepteur qui en retour induit un moment dipolaire : $P_{\text{accepteur}} \propto E_{\text{donneur}} \propto R^{-3}$:

$$\vec{P}_{\text{accepteur}} = \alpha_{\text{induite}(\text{accepteur})} \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E}_{\text{donneur}} \quad \text{Équation 3}$$

Où $\alpha_{\text{induite}(\text{accepteur})}$ est la polarisabilité induite de l'ion accepteur. Ce dipôle $\mathbf{P}_{\text{accepteur}}$ crée un champ électrique $\mathbf{E}_{\text{accepteur}}$ qui agit sur le donneur ($E_{\text{accepteur}} \propto P_{\text{accepteur}} \cdot R^{-3} \propto R^{-6}$). Ainsi, l'énergie d'interaction W entre le donneur et l'accepteur a une dépendance en R^{-6} :

$$W = -\vec{P}_{\text{donneur}} \cdot \vec{E}_{\text{accepteur}} = \alpha \frac{(P_{\text{donneur}}, P_{\text{accepteur}})}{R^6} \quad \text{Équation 4}$$

Où α est une constante de proportionnalité. Dans le cadre du modèle de Förster, la probabilité du transfert d'énergie entre le donneur et l'accepteur peut s'écrire comme suit :

$$P_{DA} = \alpha'(\alpha, R_0) \left| f_1 \right| \left| f_2 \right| \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad \text{Équation 5}$$

Où, α' est une constante de proportionnalité,

f_1 et f_2 sont les forces d'oscillateur associées respectivement aux transitions de l'ion donneur et de l'ion accepteur,

R est la distance moyenne séparant l'ion donneur de l'ion accepteur,

R_0 est le rayon critique permettant le transfert d'énergie (ou rayon de Förster).

Inokuti et Hirayama² ont mis en évidence, dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle que l'intensité de fluorescence des ions donneurs s'écrit comme suit :

$$I(t) = I(0) \cdot \exp \left[-\frac{1}{\tau_0} - \frac{4\pi^{3/2}}{3} \cdot N_A \cdot (C_{DA} \cdot t)^{1/2} \right] \quad \text{Équation 6}$$

Le déclin de fluorescence des donneurs est donc non exponentiel et débute sous la forme de $\exp(-\alpha t^{1/2})$. Ce caractère non exponentiel rend compte des transferts d'énergie directs entre les ions donneurs et les ions accepteurs. Puis, le déclin redevient exponentiel aux temps longs, puisque les ions donneurs qui se désexcitent alors sont ceux qui ne possèdent pas d'ions accepteurs dans leur environnement proche.

4.1.2. Interaction de type échange

L'échange électronique entre les orbitales d'un ion donneur et d'un accepteur a lieu lorsqu'il y a un recouvrement entre les orbitales de ces derniers. C'est pourquoi, le transfert par échange est qualifié de transfert à courte portée.

La probabilité de transfert entre un ion donneur et un accepteur liée aux interactions de type échange s'écrit comme suit :

$$P_{DA}(R) \propto \exp \left(-\frac{2R}{r_0} \right) \quad \text{Équation 7}$$

Où r_0 est le rayon de Bohr effectif et R est la distance qui sépare le donneur de l'accepteur.

Cette expression de probabilité est valide si on admet que toutes les orbitales ont la même dépendance radiale asymptotique ($\exp(-r/r_0)$).

Dans le cas des terres rares $r_0 < 0.3 \text{ \AA}$ donc R peut être grand comparé à r_0 et par conséquent l'interaction par échange est faible.

4.2. Déclins des ions donneurs (Np-Si)

Pour étudier le transfert d'énergie entre des donneurs et des accepteurs on peut analyser le déclin du donneur. Ce déclin ayant « la plupart du temps » une forme exponentielle en absence des ions accepteurs. En présence des accepteurs ce déclin sera non exponentiel et en appliquant un modèle théorique (Modèle d'Inokuti par exemple) on peut extraire les paramètres du transfert (probabilité de transfert, rayon critique de transfert). Le cas des Np-Si est différent. En effet, la décroissance de la photoluminescence des Np-Si, en absence des donneurs, ne suit pas une loi de type exponentielle décroissante et dépend de la longueur d'onde de détection. En effet, plus l'énergie du photon détectée est grande, plus la

luminescence détectée est rapide (voir Figure 2). Le modèle utilisé pour décrire se comportement est une « exponentielle étendue » :

$$I_{Np-Si}(t) = I_0 \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad \text{Équation 8}$$

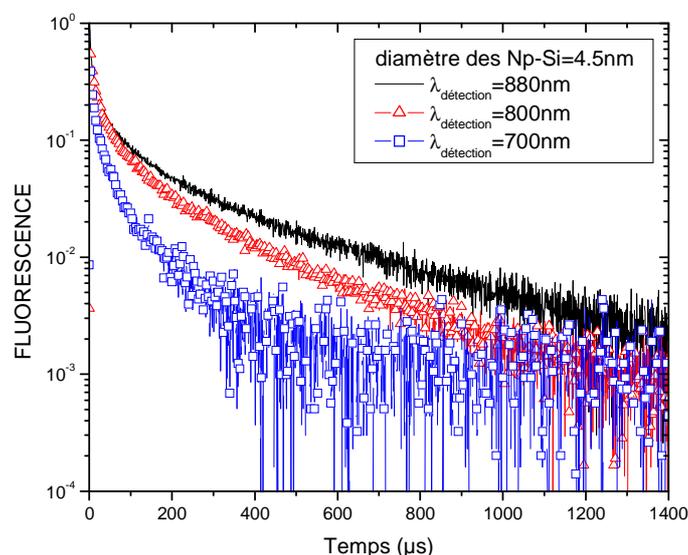


Figure 2: Déclin d'une poudre de Np-Si élaborée par pyrolyse laser au CEA Saclay en fonction de la longueur d'onde d'émission, excitation à 500nm.

L'application des modèles connus dans la littérature pour décrire le transfert entre les Np-Si et les ions Er³⁺ est donc impossible. Néanmoins, une étude du déclin des Np-Si en fonction de la concentration des ions Er³⁺ peut nous donner une idée du transfert. Dans la littérature, ce type d'étude existe et on peut distinguer deux cas. Le cas où aucune variation du déclin des Np-Si en fonction de la concentration en accepteur n'est observée et le cas où une variation a été enregistrée.

4.2.1. Déclin des Np-Si ne varie pas

Franzo³ et al. et Kik⁴ et al. n'ont pas enregistré de variation du déclin des Np-Si lorsqu'ils ont augmenté la concentration des ions Er³⁺. Même si l'observation est identique, l'interprétation de ces deux auteurs diffère. En effet, Franzo et al. considèrent que les excitons formés par le faisceau pompe dans les Np-Si transfèrent leur énergie soit aux ions Er³⁺ soit à des pièges situés à l'interface entre les Np-Si et la matrice SiO₂ (voir Figure 3) et la désexcitation de ces pièges induit de la luminescence dans le visible et l'infrarouge. Suivant

ce scénario, aucune interaction n'aura lieu entre les pièges et les ions Er^{3+} . Donc l'augmentation de la concentration des ions Er^{3+} aura comme conséquence de changer uniquement la balance entre les deux processus et le déclin de photoluminescence (des centres luminescents) ne varie pas. De plus Franzo et al. ont étudié trois couches de silice dopée par des Np-Si en variant la dose d'implantation des ions Er^{3+} (0 , $0,02 \times 10^{13}$ et 1×10^{13} Er/cm^2). La concentration des ions Er^{3+} est inférieure à $0,001 \text{at.}\%$. La durée de vie de photoluminescence à 850nm est presque la même pour les trois couches.

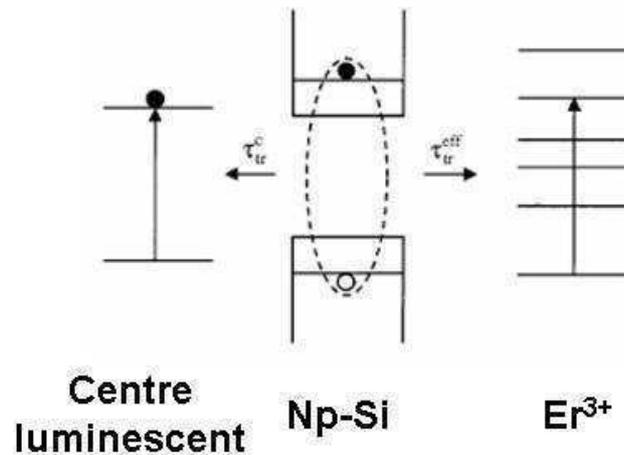


Figure 3 : Modèle de transfert proposé par Franzo et al. d'après la référence 3.

Pour leur part, Kik et al. considèrent qu'il existe un fort couplage entre les Np-Si et les ions Er^{3+} . Les Np-Si couplées seront des nanoparticules « éteintes » et celles qui ne sont pas couplées vont émettre de la lumière avec leur temps intrinsèque de décroissance.

4.2.2. Déclin des Np-Si varie

Kenyon⁵ et al. ainsi que Kao⁶ et al ont observé une variation de la durée de vie des Np-Si en fonction de la concentration des ions Er^{3+} . En effet, Kenyon et al. pensent que l'énergie des excitons formés est transférée soit aux ions Er^{3+} , soit relaxée par la recombinaison des paires électrons-trous dans les Np-Si (Figure 4). Le modèle de Kenyon prévoit que le transfert d'énergie devrait être plus rapide que l'émission due à la recombinaison des paires électrons-trous. Dans ce cas, à cause de la compétition entre les deux processus de photoluminescence, l'augmentation de la concentration des ions Er^{3+} non seulement diminue l'intensité de la bande d'émission liée aux Np-Si mais aussi induit une réduction de la durée de vie de cette bande. Pour ces auteurs la variation de la durée de vie en fonction de la concentration peut être observée pour des concentrations supérieures à $0,06 \text{at.}\%$.

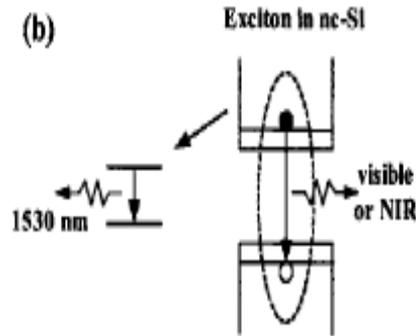


Figure 4 : Modèle de transfert d'énergie entre les np-Si et les ions Er^{3+} proposé par Kenyon et al. d'après la référence 5.

Comme nous l'avons précisé précédemment ce type d'étude exige une variation de la concentration des ions Er^{3+} .

4.3. Déclin des ions accepteurs (Er^{3+})

Une autre technique pour étudier le transfert consiste à analyser le déclin de la photoluminescence du niveau émetteur. Ces déclins sont constitués d'un temps d'établissement de la photoluminescence et d'un temps d'extinction de la photoluminescence. Le temps d'établissement de la photoluminescence correspond à la durée de transfert de l'ion donneur vers un niveau de l'ion accepteur plus le temps de relaxation de ce niveau (si c'est le cas) vers le niveau émetteur. Les premières mesures d'établissement de temps de photoluminescence à $1.5\mu\text{m}$ ont été présentées par Fujii⁷ et al. en 2004. Les auteurs ont constaté la présence d'un temps de montée très rapide ($<100\text{ns}$) et d'un temps plus lent ($<\text{quelques } \mu\text{s}$). Les données expérimentales concernant le temps inférieur à 100ns n'étaient pas présentes dans leur déclins (Figure 5 a). Ils ont expliqué cette absence par le fait que le temps de réponse de leur système ne leur permet pas d'accéder à ces données. Pour Fujii et al. le temps rapide correspond à une excitation directe du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ par les Np-Si (par effet Auger) et le temps lent correspond à une excitation des niveaux $^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{I}_{11/2}$ suivie d'une désexcitation non radiative vers le niveau $^4\text{I}_{13/2}$. Le temps de relaxation dans un verre de silice de ces niveaux vers le $^4\text{I}_{13/2}$ est de l'ordre de une à deux microsecondes⁸.

Deux autres observations identiques qui nous semblent intéressantes à citer sont celles de Falconieri et al.⁹ et Izeddin et al.¹⁰. Comme on le voit sur la Figure 5 b et c, il existe une décroissance rapide au départ (à un temps inférieur à une centaine de nanoseconde) suivi du

temps de montée (quelques microsecondes). Falconieri et al. ont considéré que le temps de décroissance initial provenait d'un artefact de l'expérience (résiduel du laser) alors que Izeddin et al. lui ont donné une signification physique. On revient à cette signification physique dans la suite. Nous signalons que la mesure d'Izeddin et al. a été réalisée sur un échantillon élaboré par Fujii (même caractéristique que l'échantillon de la Figure 5 a).

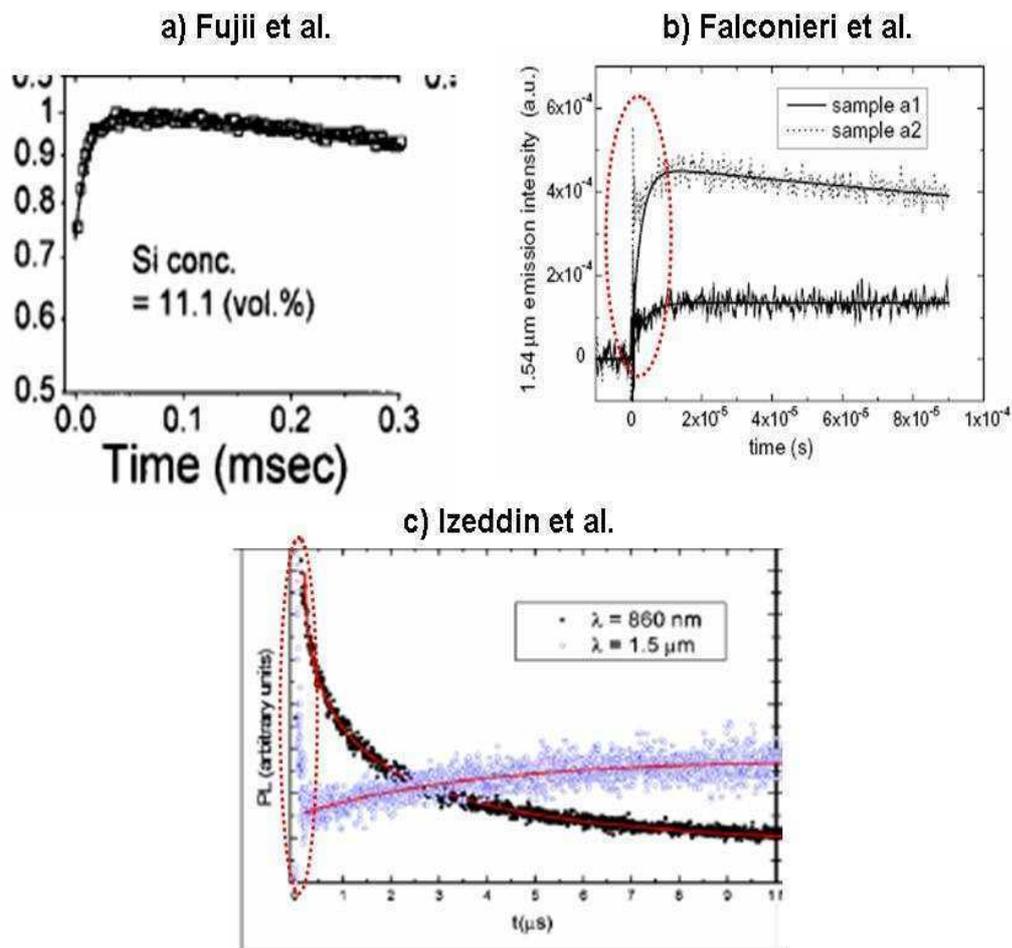


Figure 5 : temps d'établissement de photoluminescence des ions Er^{3+} en présence des Np-Si : a) tirée de la référence 7 et b) tirée de la référence 9 et c) tirée de la référence 10.

4.4. Modélisation du déclin des ions accepteurs (Er^{3+}) : « Modèle d'Izeddin et Prokofiev »

Récemment Izeddin¹⁰ et al. ainsi que Prokofiev et al¹¹ ont proposé un modèle pour décrire le comportement du déclin de photoluminescence des ions Er^{3+} . Dans leur modèle, Izeddin¹⁰ et al. ainsi que Prokofiev et al¹¹, comme Fujii et al⁷, considèrent qu'il existe deux possibilités pour le transfert d'énergie (rapide <100ns et lent <quelques μs) entre les Np-Si et

les ions Er³⁺. La Figure 6, tirée de la référence¹⁰, représente un schéma pour décrire les mécanismes d'excitation des ions Er³⁺ en présence des Np-Si. Dans un premier temps, nous allons présenter le « transfert rapide » qui sera suivi d'un transfert retour entre les ions Er³⁺ et les Np-Si puis nous présenterons le « transfert lent ».

4.4.1. « Transfert rapide » suivi d'un transfert retour

Pour Izeddin et al. ainsi que Prokofiev et al, il semble que les processus rapides soient de type Auger : désexcitation directe entre des niveaux au sein de la bande de conduction (électrons chauds C₅ → C₁ par exemple) et transfert vers la transition de l'erbium ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ sans passer par un niveau intermédiaire ${}^4I_{11/2}$ ou ${}^4I_{9/2}$. Ce cas est représenté sur la partie gauche de la Figure 6. Ces processus de type « Auger » semblent concerner uniquement les ions Er³⁺ situés à l'intérieur, à la surface ou très proches des nanoparticules. Ce transfert direct est soit résonnant soit assisté par phonons. Parallèlement au processus d'excitation la photoluminescence à 1.53μm peut être « éteinte » par le processus de transfert retour. Ce processus est similaire au processus de désexcitation Auger rencontré dans le silicium massif. Les porteurs dans les Np-Si peuvent acquérir l'énergie des ions Er³⁺ excités et ces derniers vont retourner à leur état fondamental. Comme résultat de ce transfert retour, une minorité des ions Er³⁺ excités par le transfert Auger vont résister à ce transfert retour.

En résumé, le temps rapide (une centaine de nanoseconde) observé dans l'enregistrement des déclins à 1.53μm dans des couches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er³⁺ est attribué **aux phénomènes d'excitation et de désexcitation par effet Auger des ions Er³⁺**.

Les ions Er³⁺ excités directement dans le niveau ${}^4I_{13/2}$ (excitation par effet Auger) vont majoritairement se désexciter avec une durée de vie inférieure à une centaine de nanosecondes (désexcitation par effet Auger). Notons finalement que le *transfert retour (désexcitation Auger)* est évidemment préjudiciable pour le rendement d'émission et pour l'amplification optique.

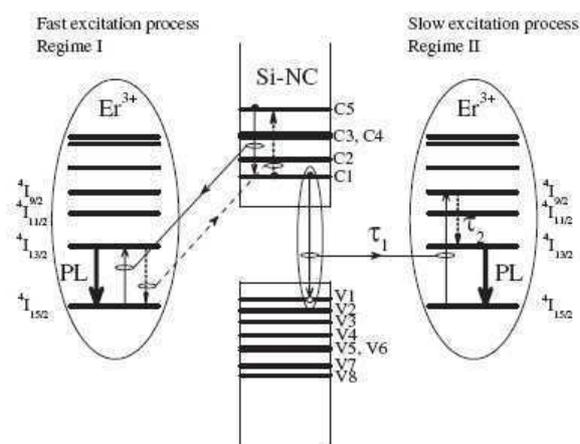


Figure 6 : Mécanismes d'excitation rapide par « refroidissement d'électrons chauds » (transition intra bande) Auger (à gauche) et par recombinaison électron-trou suivie d'une relaxation lente vers l'état $^4I_{13/2}$ (à droite) tirée de la référence 10.

4.4.2. « Transfert lent »

Le « transfert lent » ou plus exactement le transfert vers les niveaux $^4I_{9/2}$ ou $^4I_{11/2}$ a été le sujet d'une étude théorique effectuée par Prokofiev et al¹¹. Ce transfert provient d'une interaction (dipôle-dipôle) entre un exciton (paire électron-trou) et les ions Er³⁺. Des études expérimentales et théorique ont montré que l'énergie des excitons dans une Np-Si est comprise entre 1.7eV (730nm) et 1.2eV (1000 nm)^{12,13,14}. Ces excitons peuvent donc exciter exclusivement les ions Er³⁺ aux niveaux $^4I_{11/2}$ ($\Delta E (^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}) = 1.24\text{eV}$) ou $^4I_{9/2}$ ($\Delta E (^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}) = 1.55\text{eV}$). Des phonons doivent intervenir dans ce type de transfert pour satisfaire la loi de conservation de l'énergie. La durée de transfert est constituée de deux contributions :

L'excitation des ions Er³⁺ au niveau $^4I_{11/2}$ et $^4I_{9/2}$ et le temps de relaxation vers le niveau $^4I_{13/2}$. Ce temps de relaxation est dans la silice de l'ordre de 2 μs .

Prokofiev et al. ont calculé la probabilité de ce transfert sur un des niveaux excités ($^4I_{9/2}$ ou $^4I_{11/2}$) de l'erbium en fonction de la distance qui sépare les ions Er³⁺ des Np-Si (partie droite de la Figure 6).

On a reporté sur la Figure 7 la probabilité de transfert en fonction de la distance qui sépare les ions Er³⁺ d'après les travaux de Prokofiev¹¹. On peut noter sur la Figure 7 que la probabilité de transfert pour des nanocristaux de 2,5 nm est élevée à l'intérieur de la nanoparticule et à la surface mais qu'elle chute de manière drastique dès qu'on s'éloigne. En effet, à 0,2 nm de la surface, cette probabilité est passée de $10^5\text{-}10^8 \text{ s}^{-1}$ à $10^3\text{-}10^5 \text{ s}^{-1}$. Les

auteurs obtiennent cette courbe en considérant l'interaction entre la paire électron trou (Np-Si) et les ions Er^{3+} comme étant une interaction coulombienne.

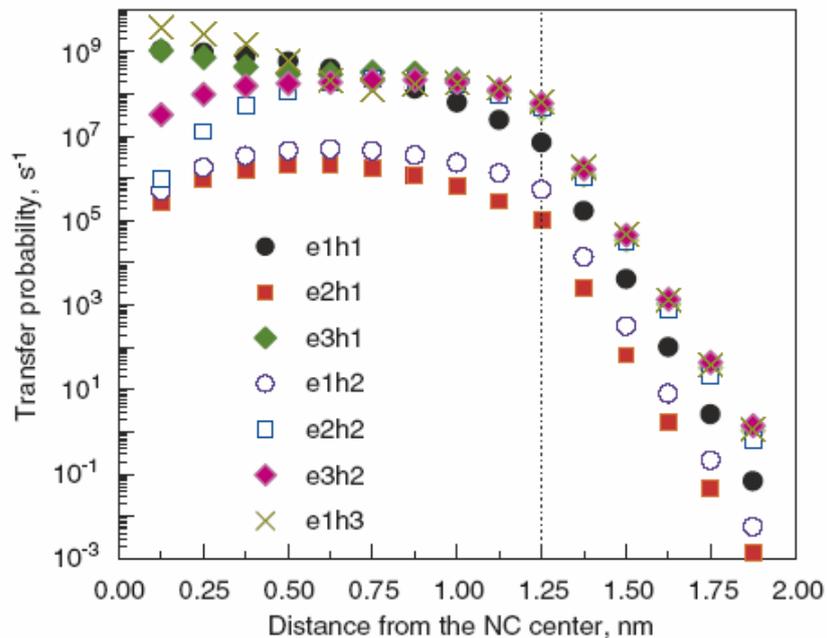


Fig. 2. Transition probability for nanocrystal size $d = 2.5$ nm. Huang–Rhys factor value $S = 0.1$, phonon energy $\hbar\omega = 60$ meV, temperature $T = 300$ K.

Figure 7 : Probabilité de transfert à partir de la recombinaison électron trous en fonction de la distance Np-Si : Er^{3+} tirée de la référence 11.

La Figure 8 représente une comparaison de la variation de l'intensité de photoluminescence en fonction du temps (temps $< 1\mu\text{s}$) à 1200nm et à 1535nm tirée d'Izeddin et al¹⁵. Ces auteurs ont conclu que ces deux émissions proviennent de deux centres différents : A 1200nm une émission due aux Np-Si et à 1535nm une émission due aux ions Er^{3+} . Notons qu'il est très difficile pour nous de comparer et d'interpréter la différence entre ces deux déclinés, vu qu'ils ne sont pas normalisés.

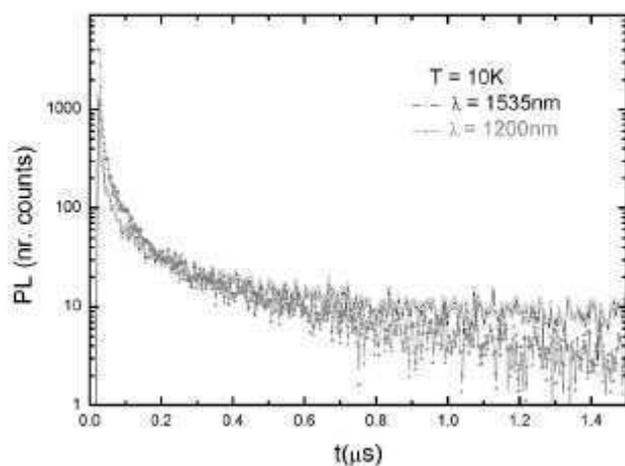


Figure 8 : Déclin de l'intensité de Photoluminescence à 1535nm et 1200nm à 10K tirée de la référence 15

4.5. Résultats expérimentaux

4.5.1. Premiers résultats expérimentaux

Nous allons présenter sur les graphes suivant des courbes de variation de l'intensité de photoluminescence à 1.53μm (niveau $^4I_{13/2}$ des ions Er³⁺) en fonction du temps. Ces courbes sont constituées d'une décroissance de l'intensité pour les temps inférieurs à une centaine de nanosecondes suivie d'une montée de l'intensité pour les temps inférieurs à quelques microsecondes. Nous avons choisi d'exciter les ions Er³⁺ selon la stratégie suivante:

- i. Excitation des ions Er³⁺ exclusivement par les Np-Si (457nm, 479nm, 560nm, 590nm et 620nm) ;
- ii. Excitation des ions Er³⁺ soit par les Np-Si, soit par une excitation directe (488nm, 520nm et 660nm) ;
- iii. Excitation directe des ions Er³⁺ (800nm et 980nm).

Dès les premiers enregistrements du déclin de photoluminescence à 1.5μm nous avons remarqué la présence d'un temps de décroissance rapide au début comme on le voit sur la Figure 9. Cet enregistrement a été effectué en excitant un échantillon ($t_{SES:Er}=1.5nm$) à 479 nm (raie non résonnante). Initialement, nous n'avons pas donné d'explication physique à ce

temps de décroissance très rapide et nous pensions comme Falconieri et al⁹. que l'origine de ce temps provenait d'un artefact de mesure.

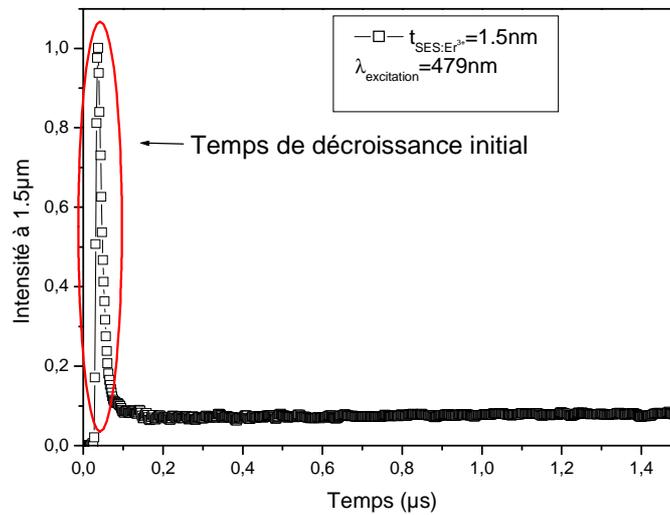


Figure 9 : Temps d'établissement de la photoluminescence à 1,5 μm des ions Er^{3+} en excitant à 479 nm une multicouche ($t_{\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}}=1,5\text{ nm}$) déposée sur un substrat de silicium.

Nous avons mis en cause, principalement, pour expliquer l'origine de ce temps rapide la diffusion du laser d'excitation dans notre système de détection même si on utilisait un monochromateur et des filtres pour éliminer le laser exciteur. Plusieurs expériences ont été effectuées pour conclure sur l'origine de ce temps mais l'idée de l'artefact a été abandonnée étant donné le résultat obtenu sur une préforme de silice dopée par des ions Er^{3+} (Figure 10).

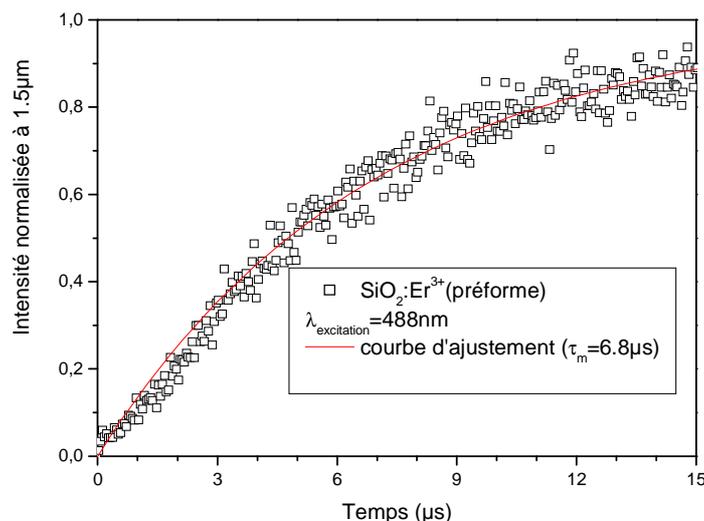


Figure 10 : Temps d'établissement de la photoluminescence à 1.5μm des ions Er³⁺ en excitant à 488nm une préforme de silice. La courbe solide correspond à un ajustement théorique.

Lors de cet enregistrement nous étions exactement dans les mêmes conditions expérimentales que dans le cas des couches codopées par des Np-Si. La ligne continue correspond à un ajustement théorique du temps de montée (τ_m) à l'aide de l'équation :

$$I(t) = A \times \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) \right]$$

τ_d étant la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$.

Cet ajustement nous permet d'estimer le temps de relaxation de l'énergie entre le niveau $^2H_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$ à $6.8 \pm 0.1 \mu s$.

Après ce résultat nous étions sûrs que le temps court ne provenait pas d'un artefact de mesure et nous l'avons attribué à un signal provenant de l'échantillon. On pensait plus exactement que ce signal provenait du substrat de silicium, surtout qu'on a enregistré un faible signal à 1.5μm lorsqu'on excite un wafer de silicium. Pour remédier au problème du substrat de silicium, nous avons demandé au laboratoire de Sifcom de nous élaborer des couches déposées sur un substrat de la silice. De même nous possédons un échantillon élaboré par l'équipe de Fujii possédant les mêmes caractéristiques (taille des Np-Si et concentration en ion Er³⁺) que celui qui a été analysé par Izeddin et al.

4.5.2. Investigation du modèle « d'Izeddin et Prokofiev »

Afin de valider le modèle proposé par Izeddin et al. (voir Figure 6) nous avons choisi de réaliser trois expériences.

- i) Exciter à des grandes longueurs d'onde (faible énergie) pour ne pas exciter les électrons (ou trous) dans des niveaux supérieurs de la bande de conduction (bande de valence).
- ii) Utiliser de faibles densités d'excitation pour éviter les mécanismes d'absorption à plusieurs photons qui peuvent générer dans la bande de conduction les électrons « chauds » nécessaires à l'effet Auger.
- iii) Enregistrement de la photoluminescence hors la bande d'émission des ions Er³⁺

En réalisant les deux premières expériences nous nous attendions à diminuer, voire éliminer, la probabilité du transfert direct vers le niveau ⁴I_{13/2} (« transfert rapide »). Signalons que dans la référence¹⁰, Izeddin et al. disent qu'ils sont parvenus à favoriser le transfert vers les niveaux ⁴I_{9/2} et ⁴I_{11/2} par rapport au transfert direct vers le niveau ⁴I_{13/2} en augmentant la longueur d'onde d'excitation ou en diminuant le flux d'excitation. Mais ces résultats ne sont pas publiés. La troisième expérience a pour but de vérifier si l'émission à temps court enregistrée à 1.5μm est due aux ions Er³⁺.

4.5.2.a. Variation de la longueur d'onde d'excitation

Nous présentons ici (Figure 11 à Figure 15) les courbes de variation de l'intensité à 1.5μm en fonction du temps pour deux échantillons en variant la longueur d'onde d'excitation. Toutes ces courbes ont été normalisées. Le premier échantillon est une couche de silice codopée par des Np-Si élaborées par l'équipe de Fujii et le second une multicouche de silice codopée par des Np-Si et des ions Er³⁺ (t_{SES:Er}=1.5nm) déposée sur un substrat de silice élaborée par le Sifcom. Nous avons effectué des mesures à 10K ainsi qu'à température ambiante.

Nous observons sur la Figure 11 (échantillon Fujii) que même en excitant à des faibles énergies, 800nm par exemple, nous avons toujours observé un temps de décroissance rapide. Le temps de décroissance rapide était présent même pour une excitation à 980nm (non représenté ici) qui correspond à une excitation en dessous de la bande de conduction.

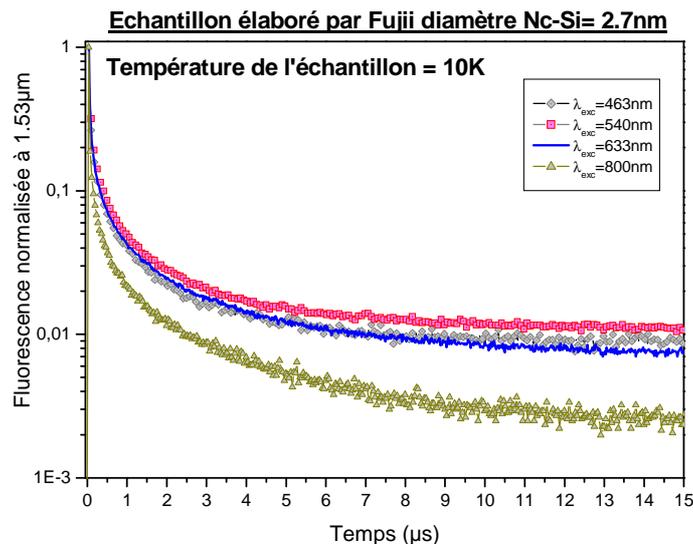


Figure 11 : variation de l'intensité à 1.53µm des ions Er^{3+} en fonction du temps en excitant à différentes longueurs d'onde une couche codopée par des Np-Si (Fujii) et des ions Er^{3+} . La densité d'excitation a été fixée à $64\text{mJ}/\text{cm}^2$.pulse. La température de l'échantillon était égale à 10K

De même, nous avons observé (Figure 12) un temps de décroissance rapide en variant la longueur d'onde d'excitation (de 486nm à 980nm) de l'échantillon $t_{\text{SES}:\text{Er}}=1.5\text{ns}$.

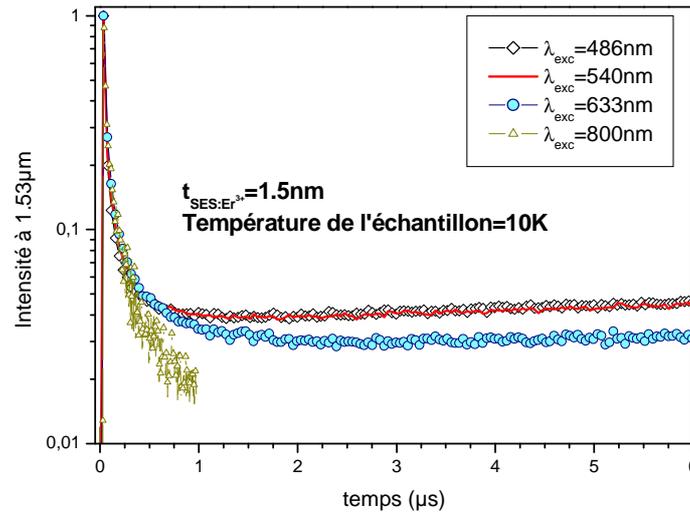


Figure 12 : variation de l'intensité à 1.5µm des ions Er³⁺ en fonction du temps en excitant à différentes longueurs d'onde une couche codopée par des Np-Si ($t_{\text{SES:Er}^{3+}}=1.5\text{nm}$ Sifcom) et des ions Er³⁺. La densité d'excitation a été fixée à 64mJ/cm^2 .pulse. La température de l'échantillon était de 10K.

Les courbes étant normalisées (Figure 11 et Figure 12), nous allons comparer la compétition entre les deux processus (transfert vers le niveau $^4I_{13/2}$ (rapide) et transfert vers les niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4I_{9/2}$ (lent)). Pour cela, nous allons définir un rapport R de la manière suivante :

$$R = \frac{\text{maximum d'intensité à temps long (10}\mu\text{s)}}{\text{maximum d'intensité à temps court (30ns)}} \quad \text{Équation 9}$$

Nous reportons sur la Figure 13 le rapport R à 10K en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour l'échantillon élaboré par l'équipe de Fujii et $t_{\text{SES:Er}^{3+}}=1.5\text{nm}$.

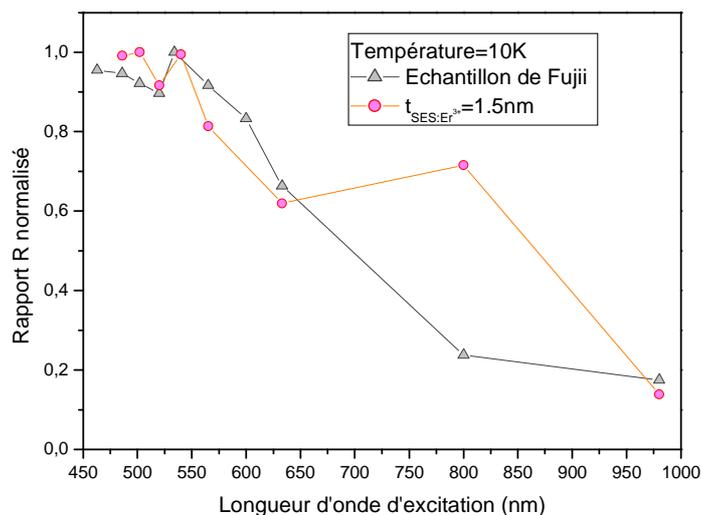


Figure 13 : Variation du rapport R (équation 9) en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Nous observons sur la Figure 13 qu'en variant la longueur d'onde d'excitation entre 460nm et 550nm, le rapport R est plus ou moins constant. En excitant à plus grande longueur d'onde ce rapport diminue. La variation du rapport en fonction de la longueur d'onde semble être liée à l'absorption des ions Er^{3+} (absorption directe et/ou absorption via les Np-Si). En suivant le modèle d'Izeddin ce rapport R devrait augmenter lorsqu'on excite à des grandes longueurs d'onde. En effet, en excitant dans le bas de la bande de conduction (niveau C_1 Figure 6), la transition nécessaire ($C_5 \rightarrow C_1$) pour exciter les ions Er^{3+} au niveau $^4I_{13/2}$ ne pourra pas avoir lieu. Le transfert d'énergie vers les niveaux $^4I_{9/2}$ et $^4I_{15/2}$ sera prépondérant en comparaison avec le transfert vers le niveau $^4I_{13/2}$ et le rapport R (équation 9) devrait augmenter (diminution de la probabilité du transfert direct vers le niveau $^4I_{13/2}$). A température ambiante nous observons la même variation du rapport R qu'à 10K.

Si on compare maintenant le temps de décroissance de la photoluminescence des ions Er^{3+} en variant la température de l'échantillon sous les mêmes conditions d'excitation (Figure 14 et Figure 15), on remarque que, dans le cas de l'échantillon de Fujii (Figure 14), un très clair allongement du temps de décroissance peut être observé avec l'augmentation de température alors que dans le cas de l'échantillon $t_{\text{SES:Er}^{3+}}=1.5\text{nm}$ (Figure 15) le temps de décroissance rapide semble ne pas changer. Dans le cas de l'échantillon de Fujii, l'allongement du temps de décroissance rapide cache artificiellement l'observation du temps de montée.

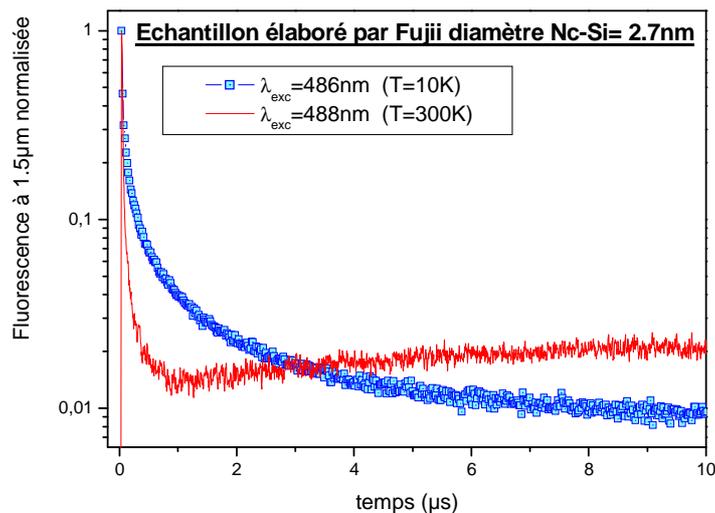


Figure 14 : Comparaison de la variation de l'intensité à $1.5\mu\text{m}$ des ions Er^{3+} en fonction du temps à température ambiante et à 10K en excitant à 457nm une couche codopée par des Np-Si (Fujii) et des ions Er^{3+} . La densité d'excitation a été fixée à $64\text{mJ}/\text{cm}^2\cdot\text{pulse}$.

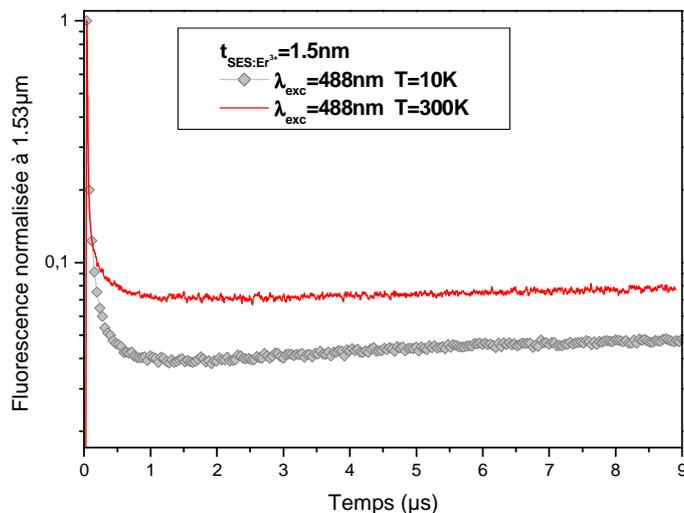


Figure 15 : Comparaison de la variation de l'intensité à $1.5\mu\text{m}$ des ions Er^{3+} en fonction du temps à température ambiante et à 10K des ions Er^{3+} en excitant à 488nm une couche codopée par des Np-Si ($t_{\text{SES}:\text{Er}^{3+}}=1.5\text{nm}$ Sifcom) et des ions Er^{3+} . La densité d'excitation a été fixée à $64\text{mJ}/\text{cm}^2\cdot\text{pulse}$.

4.5.2.b. Variation de la densité d'excitation

De même nous avons enregistré la variation de l'intensité à $1.53\mu\text{m}$ en fonction du temps en changeant la densité d'excitation (l'énergie de l'excitation a été divisée par 100) sur l'échantillon $t_{\text{SES}:\text{Er}}=1.5\text{nm}$ provenant du Sifcom (Figure 16). Dans le cas de l'échantillon de Fujii nous n'avons pas réussi à effectuer une variation de la densité d'excitation qui soit significative, donc on se limitera à présenter les résultats obtenus sur l'échantillon $t_{\text{SES}:\text{Er}}=1.5\text{nm}$.

On observe sur la Figure 16 que le temps de décroissance rapide est toujours présent même pour les faibles densités d'excitation. On observe de même un allongement du temps de décroissance rapide lorsque la densité d'excitation est plus faible. Ces observations sont vraies pour toutes les longueurs d'onde que nous avons utilisées au cours de nos analyses.

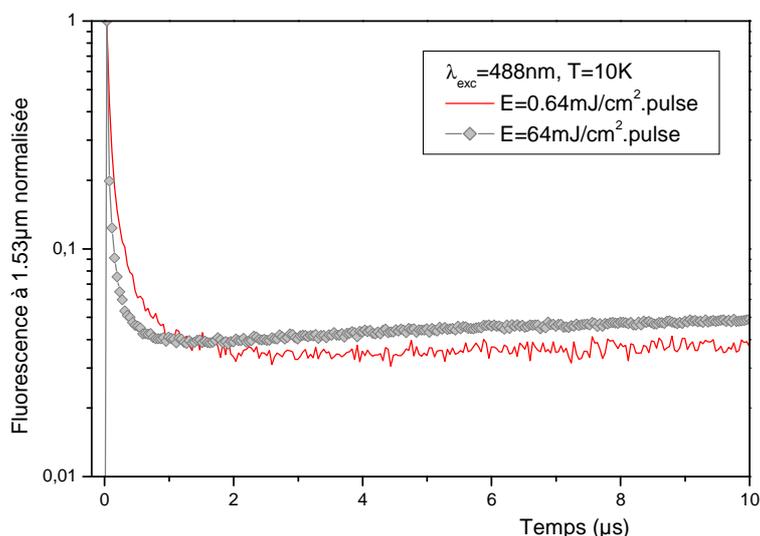


Figure 16 : Comparaison de la variation de l'intensité à $1.5\mu\text{m}$ des ions Er^{3+} à 10K en fonction du temps en variant la densité d'excitation d'une couche codopée par des Np-Si ($t_{\text{SES}:\text{Er}}=1.5\text{nm}$ Sifcom) et des ions Er^{3+} .

4.5.2.c. Photoluminescence hors de la bande d'émission des ions Er^{3+} .

En variant la longueur d'onde de notre système de détection (hors de la bande d'émission des ions Er^{3+}), nous avons remarqué la présence d'une émission rapide ($<1\mu\text{s}$). Cette émission était observable dans le visible ainsi que dans l'infrarouge (Figure 17).

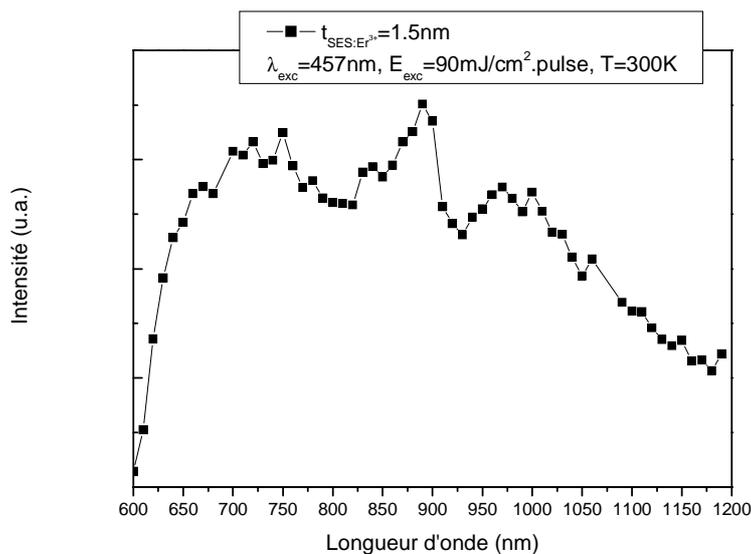


Figure 17 : Spectre d'émission enregistré en excitant l'échantillon $t_{\text{SES:Er}^{3+}}=1.5\text{nm}$ à 457nm. La température de l'échantillon est égale à 300K.

Nous avons présenté sur la Figure 18 la variation de l'intensité de photoluminescence pour une longueur d'onde d'excitation égale à 488nm pour des signaux hors émission des ions Er^{3+} . Nous signalons que ces émissions étaient observables en excitant également à des plus grandes longueurs d'onde (660nm).

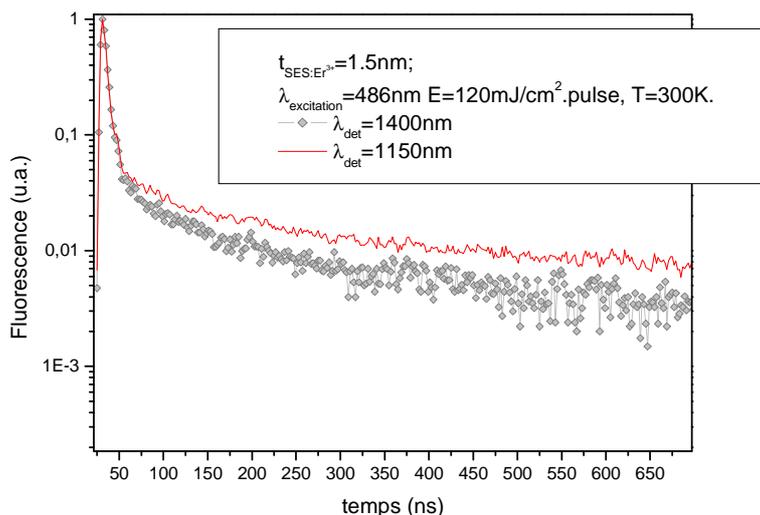


Figure 18 : Déclin de l'intensité de photoluminescence à différentes longueurs d'onde de détection en excitant à 488nm à température ambiante.

La Figure 19 représente une comparaison entre la variation de l'intensité à $1.53\mu\text{m}$ et $1.4\mu\text{m}$ en fonction du temps à température ambiante.

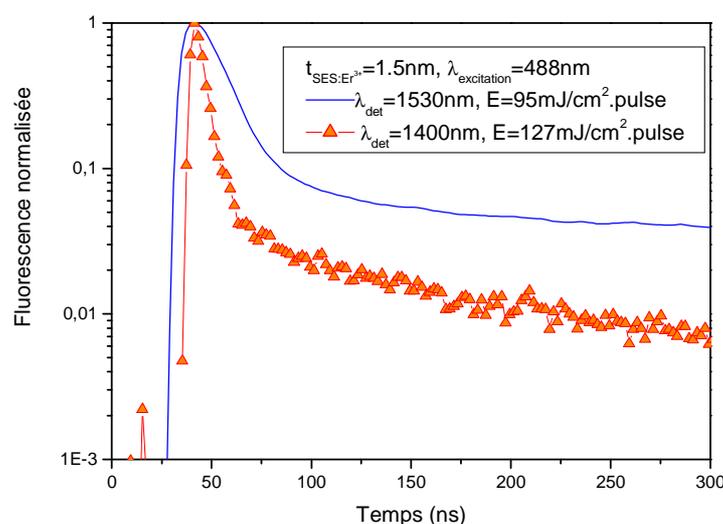


Figure 19 : Comparaison de la variation de l'intensité de photoluminescence à différentes longueurs d'onde de détection ($1.53\mu\text{m}$ et $1.4\mu\text{m}$) en excitant à 488nm à température ambiante.

On voit sur la Figure 19 que la dynamique de ces deux émissions est différente. La dynamique de l'émission à $1.4\mu\text{m}$ ($t < 100\text{ns}$) est un peu plus rapide que celle $1.53\mu\text{m}$ ($t < 100\text{ns}$). L'émission à $1.53\mu\text{m}$ et $1.4\mu\text{m}$ semble provenir de deux centres différents.

4.5.2.d. Discussion

Au vu des résultats que nous avons obtenus au cours des trois expériences (i, ii et iii) nous ne sommes pas parvenus à valider le modèle d'Izeddin et al. En effet, le temps de décroissance rapide était toujours présent même en excitant à de très faibles énergies (grande longueur d'onde et faible densité d'excitation). En plus nous n'avons pas remarqué une augmentation de la probabilité du transfert lent par rapport au transfert rapide en augmentant la longueur d'onde d'excitation. Nous avons observé une émission hors de la bande d'émission des ions Er^{3+} (du visible à l'infrarouge). La dynamique de ces émissions est différente de celle à $1.53\mu\text{m}$. Mais nous ne pouvons pas confirmer que l'émission à $1.53\mu\text{m}$ provient exclusivement des ions Er^{3+} . Nous pensons que l'émission à $1.53\mu\text{m}$ enregistrée est composée de deux contributions :

- i. Un temps de décroissance rapide attribué à l'émission des pièges liés aux Np-Si ;

- ii. Un temps de montée de photoluminescence lié à l'excitation des niveaux ⁴I_{9/2} et ⁴I_{11/2}.

4.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié le transfert d'énergie entre les Np-Si et les ions Er³⁺ dans deux couches de silice ($t_{\text{SES:Er}}=1.5\text{nm}$ et Fujii). Pour étudier le transfert d'énergie nous avons analysé le déclin de photoluminescence des ions Er³⁺ à 1.53 μm . Nous avons observé à 1.53 μm un temps de décroissance rapide (<100ns). Nous avons cherché l'origine de cette décroissance. Nous avons trouvé un modèle dans littérature qui décrit l'évolution temporelle de l'émission à 1.53 μm . Ce modèle prédit que le temps rapide est du à la désexcitation par effet Auger du niveau ⁴I_{13/2} (Le niveau ⁴I_{13/2} étant excité directement par les Np-Si). Nous avons proposé trois expériences pour vérifier ce modèle : variation de la longueur d'onde d'excitation, variation du flux d'excitation et détection hors émission des ions Er³⁺. Nous avons toujours observé le temps de décroissance rapide même en excitant à des grandes longueurs d'onde (600nm, 800nm et 980nm). De même nous avons observé ce temps rapide en excitant en diminuant le flux d'excitation. En détectant hors émission des ions Er³⁺ (du visible à l'infrarouge) nous avons enregistré un signal dont la dynamique est inférieure à 100ns. Ces observations ne nous ont pas permis pas de valider le modèle proposé dans la littérature. Nous avons conclu que la dynamique de l'émission à 1.53 μm est due à deux contributions : une décroissance rapide liée à l'émission des pièges due aux Np-Si et un temps de montée lié au transfert vers les niveaux ⁴I_{11/2} et ⁴I_{9/2}.

4.7. Références

- ¹ T. Forster, in J. S. Kirby-Smith, J. L. Magee, M. Burton (Eds), Comparative effects of radiation, Wiley, New-York, p. 3133 (1960)
- ² M. Inokuti, F. Hirayama, J. Of Chem. Phys. 43, 1978 (1965)
- ³ G. Franzo, V. Vinciguerra and F. Priolo, Appl. Phys. A 69, 3 (1999)
- ⁴ P. G. Kik, M. L. Brongersma, and A. Polman, Appl. Phys. Lett. 76, 2325 (2000)
- ⁵ A. J. Kenyon, C. E. Chryssou, C. W. Pitt, T. Shimizu-Iwayama, D. E. Hole, N. Sharma and C. J. Humphreys, J. Appl. Phys. 91, 367 (2002)
- ⁶ C.-C. Kao, C. Barthou, B. Gallas, S. Fisson, G. Vuye, J. Rivory, A. Al Choueiry, A.-M. Jurdyc, B. Jacquier and L. Bigot, J. of Appl. Phys. **98**, 013544 (2005)
- ⁷ M. Fujii, K. Imakita, K. Watanabe, and S. Hayashi, J. of Appl. Phys. 95, 272 (2004)
- ⁸ D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, and L. D. Negro, Phys. Rev. B **67**, 245301 (2003)
- ⁹ M. Falconieri, E. Borsella, F. Enrichi, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, F. Gourbilleau, R. Rizk, Optical Materials 27 884–889 (2005)
- ¹⁰ I. Izeddin, A. S. Moskalenko, I. N. Yassievich, M. Fujii, and T. Gregorkiewicz, Phys. Rev. Lett. **97**, 207401 (2006)
- ¹¹ A.A. Prokofiev, A.S. Moskalenko and I.N. Yassievich, J. Lumin. 121, 222 (2006)
- ¹² S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, Phys. Rev. B 62 16820 (2000)
- ¹³ H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, T. Nakagiri, Appl. Phys. Lett. 56 2379(1990).
- ¹⁴ A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich, H. Vrielinck, T. Gregorkiewicz, Phys. Rev. B 72 045214. (2005)
- ¹⁵ I. Izeddin M. Fujii, and T. Gregorkiewicz Physica E 38 144–147 (2007)

5. Transfert d'énergie entre les ions



5.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la compréhension de la relaxation du niveau $^4I_{13/2}$ (temps supérieur à quelques microsecondes) des ions Er^{3+} dans des multicouches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} . Nous allons essayer de déterminer l'origine de la non exponentialité du déclin de photoluminescence à $1.53\mu\text{m}$ suivant trois hypothèses : plusieurs classes de sites pour les ions Er^{3+} , le phénomène d'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) et le transfert d'énergie vers des pièges. Dans le chapitre « environnement des ions Er^{3+} » nous avons démontré que les ions Er^{3+} se trouvent dans une seule classe de site. Dans ce chapitre, nous allons étudier dans la première partie les phénomènes d'APTE. Nous allons expliquer le principe de l'APTE avant de présenter nos résultats expérimentaux. Dans la deuxième partie, nous allons présenter le transfert d'énergie vers des pièges par diffusion limitée entre les ions Er^{3+} et des pièges. Nous allons débiter cette partie par une description théorique des phénomènes de diffusion entre des ions vers des pièges. Nous présentons le modèle de Yokota et Tanimoto qui permet de modéliser le déclin de photoluminescence ainsi que la dépendance de la durée de vie en fonction de la température en présence du phénomène de diffusion limitée. Et en dernière partie nous allons appliquer ce modèle à nos résultats expérimentaux.

5.2. Durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans des multicouches de silice codopée par des Np-Si et ions Er^{3+}

La Figure 1 représente le déclin de fluorescence des ions Er^{3+} dans des multicouches de silice codopée par des Np-Si ($t_{\text{SES}:\text{Er}}=5\text{nm}$) Nous observons que le déclin de photoluminescence a une forme non exponentielle même à très basse température (7K). Cette observation est vraie pour les deux autres multicouches ($t_{\text{SES}:\text{Er}}=3\text{nm}$ et 2.5nm).

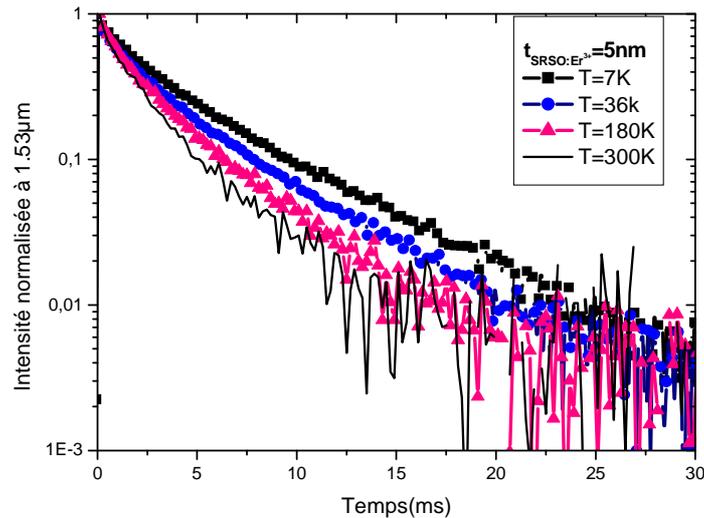


Figure 1 : durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans des multicouches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} . La longueur d'onde d'excitation est égale à 488nm.

Pour déterminer les valeurs des déclin des ions Er^{3+} , le déclin étant non exponentiel, nous avons utilisé la définition de la durée de vie moyenne (moment d'ordre 0). La durée de vie moyenne est une estimation de la durée de vie qui est souvent utilisée lorsque le déclin de la photoluminescence est non-exponentiel. La durée de vie moyenne est définie par :

$$\tau_{M(0)} = \frac{\int_0^{\infty} I(t) dt}{I(0)} \quad \text{Équation 1}$$

Nous nous sommes intéressés à étudier les phénomènes de désexcitation non radiatifs prenant place dans nos échantillons. Deux processus physiques peuvent avoir lieu :

- a) Addition de Photons par Transfert d'Énergie (APTE) ou « Up-conversion »;
- b) Transfert d'énergie vers des pièges soit par :
 - i. Transfert direct entre les ions donneurs (Er^{3+}) et les accepteurs (pièges) ;
 - ii. Diffusion de l'énergie entre les ions donneurs (ions Er^{3+}) vers des accepteurs (pièges).

5.3. Processus d'addition de photons par transfert d'énergie (APTE)

5.3.1. Principe

L'APTE (ou Up-conversion) est un processus non radiatif où les deux ions (donneur et accepteur) se trouvent tous les deux dans l'état excité¹ (contrairement au cas de la diffusion d'énergie où l'accepteur est à l'état fondamental). La Figure 2 schématise l'interaction par APTE entre deux ions Er^{3+} excités.

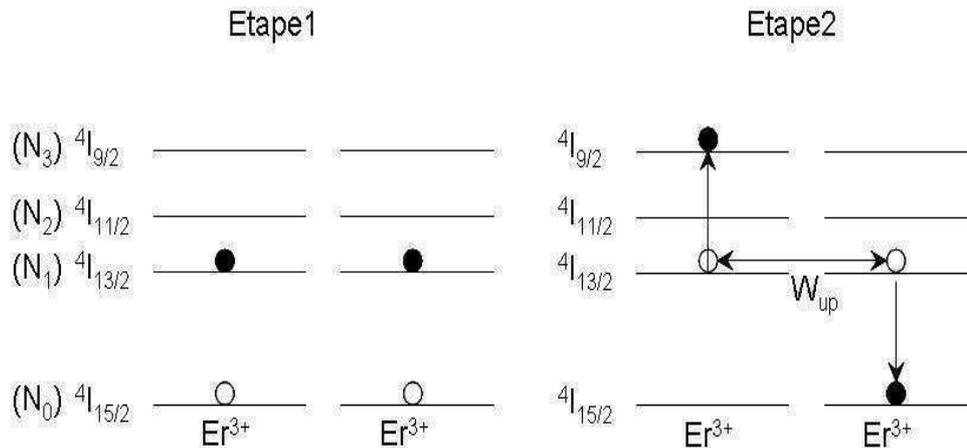


Figure 2 : Processus d'APTE dans le cas des ions Er^{3+} .

On voit sur la Figure 2 qu'il s'agit d'un processus qui diminue l'inversion de population des ions Er^{3+} . En effet, au départ nous avons deux ions Er^{3+} au niveau $4\text{I}_{13/2}$. Après l'interaction, au mieux seul un ion Er^{3+} reste excité. Cette perte d'inversion affecte le rendement de fluorescence du niveau $4\text{I}_{13/2}$ et par conséquent diminue le gain dans les amplificateurs optiques.

L'équation de population pilotant le niveau $4\text{I}_{13/2}$ (N_1) s'écrit :

$$\frac{dN_1}{dt} = -W_{up}N_1^2 - \frac{N_1}{\tau_{13/2}} + \frac{N_2}{\tau_{11/2}} \quad \text{Équation 2}$$

Où W_{up} est le taux d'APTE;

$\tau_{13/2}$ et $\tau_{11/2}$ les durées de vie des niveaux $4\text{I}_{13/2}$ et $4\text{I}_{9/2}$ respectivement

N_1 et N_2 les niveaux $4\text{I}_{13/2}$ et $4\text{I}_{9/2}$ respectivement.

Lorsqu'une interaction de type APTE prend place entre les ions Er^{3+} , on observe que le déclin du niveau $4\text{I}_{13/2}$ est plus rapide à temps court pour les fortes puissances d'excitation (Figure 3-a). Cela est expliqué par le fait que c'est en début de déclin que les taux d'inversion sont les plus importants et que les phénomènes de transfert entre ions ont le plus de chance de se produire. De nombreux auteurs ont observé ce phénomène^{2,3,4}. Notons enfin qu'à temps long, le déclin

redevient exponentiel : les constantes de temps sont identiques (Figure 3-b). A temps long, il n'y a plus d'interaction entre les ions Er^{3+} .

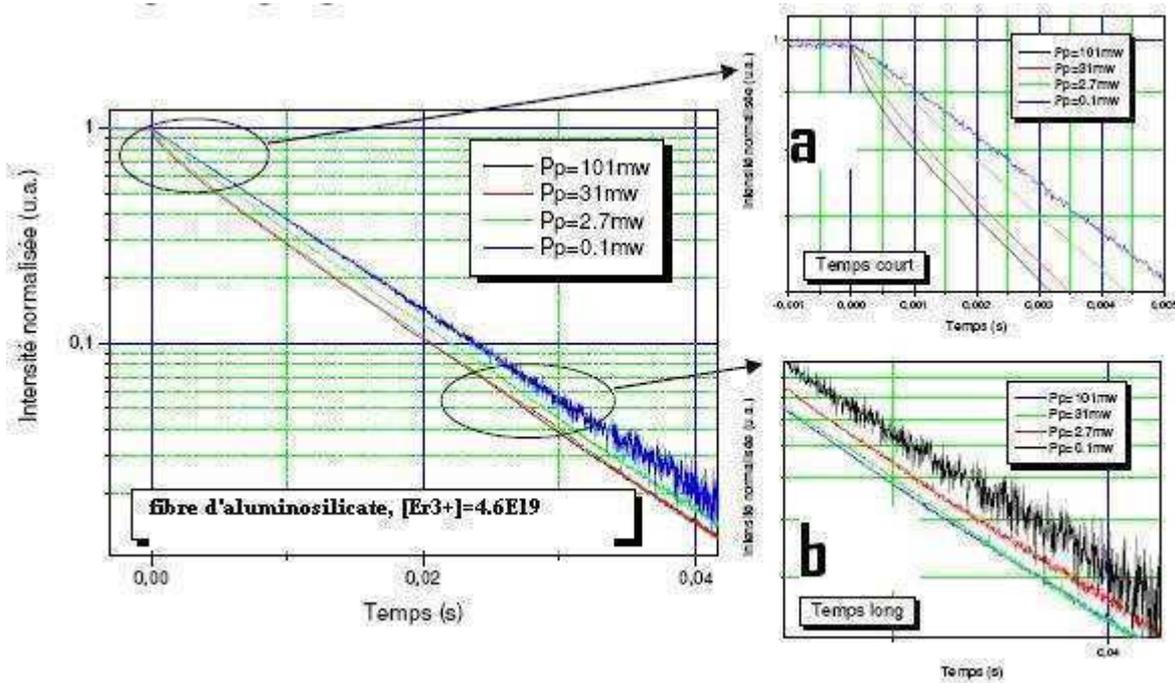


Figure 3 : Variation du déclin du niveau ${}^4I_{13/2}$ dans une fibre d'aluminosilicate en fonction de la puissance d'excitation tirée de la référence⁵. La concentration des ions Er^{3+} est estimée à 4.6×10^{19} ions/cm³. La longueur d'onde d'excitation est égale à 980nm.

Nous avons enregistré le déclin du niveau ${}^4I_{13/2}$ en fonction de la puissance (en fonction du taux d'inversion des ions Er^{3+}). Pour réaliser ce type d'expérience sur nos différentes couches nous avons excité ces dernières à l'aide d'un laser continu (saphir-titane). La mesure en excitation pulsée (dans le cas de notre laser) pose un problème de variation de puissance. En effet, il est très difficile de contrôler la densité d'excitation (fluctuation du laser). De plus, l'estimation de la densité de puissance pose un problème car le faisceau laser n'est pas gaussien. Afin d'augmenter la probabilité de l'APTE entre les ions Er^{3+} , il est indispensable de réaliser des fortes inversions de population du niveau ${}^4I_{13/2}$. Pour augmenter la densité d'excitation, nous avons focalisé le faisceau d'excitation à l'aide d'un objectif de microscope. Le diamètre du faisceau était de $50\mu\text{m}$. Le temps de réponse de notre système était de $100\mu\text{s}$.

5.3.2. Détermination du taux d'inversion des ions Er³⁺

Supposons que la longueur d'onde d'excitation soit 980nm. Considérons que l'ion erbium consiste en un système à deux niveaux. Cette hypothèse est validée à partir du moment où $\tau_{11/2} \ll \tau_{13/2}$.

Nous avons d'un part :

$$N_{tot} = N_0 + N_1$$

Où N_0 est la population du niveau $^4I_{15/2}$

Et N_1 la population du niveau $^4I_{13/2}$

Et d'autre part, en régime stationnaire :

$$0 = \sigma_{abs\lambda_p} \frac{I_p}{h\nu_p} N_0 - \sigma_{em\lambda_p} \frac{I_p}{h\nu_p} N_1 - \frac{N_1}{\tau_{p=0}}$$

Où : $I_p = \frac{2P}{\pi\omega^2}$ est l'intensité au pic du faisceau laser (en W/m²) et où P est la puissance totale du laser. Pour ce calcul, nous avons fait l'approximation suivante : l'intensité se répartit sur un disque de diamètre ω . N_2 étant la population du niveau $^4I_{11/2}$.

$\sigma_{em\lambda_p}$ et $\sigma_{abs\lambda}$ les sections efficaces d'émission et d'absorption de l'ion erbium à la longueur d'onde de la pompe utilisée. $\tau_{p=0}$ la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$.

Dans notre cas, l'émission du niveau $^4I_{11/2}$ étant très faible à cause de la relaxation multiphonon, nous considérons que $\sigma_{em\lambda_p} = 0$, d'où le taux d'inversion de la population sera :

$$\frac{N_1}{N_{tot}} = \tau_{p=0} \frac{I_p}{h\nu} \frac{\sigma_{abs\lambda_p}}{1 + \sigma_{abs\lambda_p} \tau_{p=0} \frac{I_p}{h\nu}}$$

5.3.3. Résultats expérimentaux

La Figure 4 représente la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ dans des multicouches de silice codopée par des Np-Si ($t_{SES:Er} = 5\text{nm}$) en fonction de la densité d'excitation à 980nm (inversion de population).

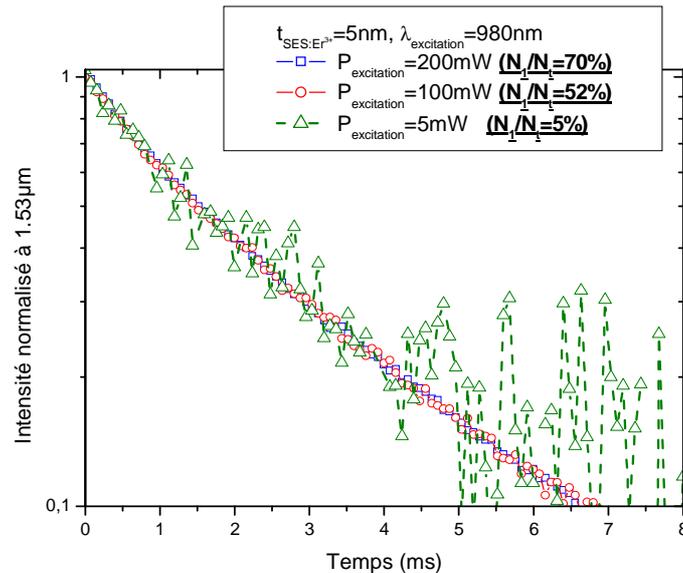


Figure 4 : durée de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans des multicouches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} ($t_{\text{SES:Er}}=5\text{nm}$) en fonction de la puissance d'excitation. La longueur d'onde d'excitation est égale à 980nm

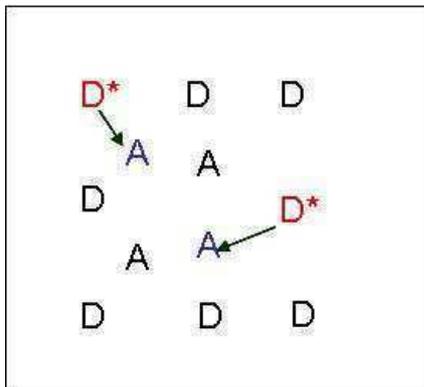
Sur la Figure 4 aucune variation du déclin en fonction du taux d'inversion de la population (la densité d'excitation) n'a pu être observée malgré les fortes inversions de population que nous avons pu réaliser. Nous concluons donc que les phénomènes d'APTE sont inexistantes dans nos couches. Priolo et al⁶ ont déterminé, dans des couches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} , une concentration limite ($2.2 \times 10^{20} \text{ Er}^{3+}/\text{cm}^3$) des ions Er^{3+} au-delà de laquelle des phénomènes d'extinction de photoluminescence par APTE seront observés. De même Hwang et al² ont obtenu un faible coefficient d'up-conversion ($1.1 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$) dans des verres pour une concentration d'ions Er^{3+} supérieure à 4×10^{20} ions/ cm^3 . Etant donné que la concentration en ions Er^{3+} dans nos couches est égale à 4×10^{19} ions/ cm^3 l'absence du phénomène d'APTE est donc fort logique.

5.4. Diffusion de l'énergie d'excitation.

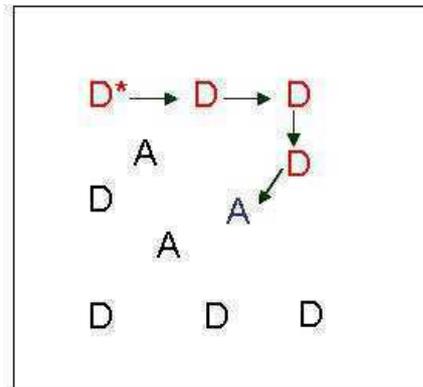
Il existe deux scénarios possibles (Figure 5) pour imaginer le transfert non radiatif de l'énergie d'excitation d'un ion donneur (D) vers un ion accepteur (A).

1. Transfert direct entre un ion donneur excité (D^*) vers un accepteur (A).

2. Transfert d'énergie de proche en proche entre les ions donneurs suivi d'un transfert vers un ion accepteur ($\text{D}^* \rightarrow \text{D} \rightarrow \text{D} \rightarrow \text{A}$).



a) Transfert direct



b) Transfert avec migration

Figure 5 : Comparaison entre un transfert direct (a) et un transfert avec migration. D étant les ions donneurs et A les ions accepteurs.

Nous allons développer l'approche de migration entre les ions donneurs vers des accepteurs, le transfert direct a été évoqué dans le chapitre précédent.

La migration de l'énergie parmi les ions donneurs (les ions Er^{3+} dans notre cas) peut être considérée comme un processus de diffusion.

On définit une fonction $\rho(\vec{R}, t)$ telle que : $\rho(\vec{R}, t)d^3\vec{R}$ représente la probabilité pour qu'un donneur de coordonnées $(\vec{R}, \vec{R} + d\vec{R})$ soit excité au temps t. Nous distinguons trois cas :

5.4.1. Diffusion seule :

Dans ce cas, l'équation de diffusion est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{R}, t) = D \nabla^2 \rho(\vec{R}, t) \quad \text{Équation 3}$$

D étant le coefficient de auto diffusion (cm^2s^{-1})

Si l'excitation est initialement localisée à $\vec{R} = 0$ nous obtenons comme solution de l'équation 1 l'expression suivante :

$$\rho(\vec{R}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{R^2}{4Dt}\right) \quad \text{Équation 4}$$

Avec $\langle R^2 \rangle = 6Dt$

5.4.2. Diffusion et relaxation :

Dans ce cas nous allons ajouter dans l'équation 1 un terme correspondant au phénomène de relaxation :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{R}, t) = D\nabla^2 \rho(\vec{R}, t) - \frac{1}{\tau} \rho(\vec{R}, t) \quad \text{Équation 5}$$

On se ramène au cas 1 en posant :

$$\rho(\vec{R}, t) = \Psi(\vec{R}, t) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Équation 6}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{R}, t) = D\nabla^2 \Psi(\vec{R}, t) \quad \text{Équation 7}$$

Si l'excitation initiale est localisée à $\vec{R} = 0$, nous obtenons comme solution de l'équation 5 :

$$\rho(\vec{R}, t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \times \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{R^2}{4Dt}\right) \quad \text{Équation 8}$$

$$\text{Avec : } \int \rho(\vec{R}, t) d^3 \vec{R} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Équation 9}$$

5.4.3. Diffusion relaxation et transfert.

Le transfert d'énergie avec diffusion de l'énergie d'excitation a lieu lorsque l'énergie d'excitation migre entre les ions donneurs avant qu'elle aboutisse à un accepteur. Dans certains cas l'accepteur peut être un piège pour la luminescence. Dans ce cas nous ajoutons à l'équation 3 un terme qui correspond au transfert d'énergie entre donneur et accepteur.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{R}, t) = \left[D\nabla^2 - \frac{1}{\tau} - \sum_{j=1}^{N_A} W_{DA} \left(\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right| \right) \right] \rho(\vec{R}, t) \quad \text{Équation 10}$$

La variation de la densité d'excitation des ions donneurs en fonction du temps s'écrit:

$$\phi(t) = \frac{1}{N_D} \int \rho(\vec{R}, t) d^3 \vec{R} \quad \text{Équation 11}$$

Avec N_D étant la concentration des ions donneurs.

La détermination de la solution de l'équation 9 est très compliquée. Néanmoins certaines approximations conduisent à des valeurs approchées. Nous présentons ci-dessous, les travaux de Yokota et Tanimoto⁷ dans le cadre du régime de diffusion limitée.

5.4.4. Modèle de Yokota Tanimoto

Dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle Yokota et Tanimoto ont résolu l'équation de la diffusion de l'énergie d'excitation entre les ions donneurs. La variation de la densité d'excitation des ions donneurs en fonction du temps s'écrit :

$$\phi(t) = \phi(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4\pi^{3/2}}{3} N_A (\alpha_{DA} t)^{1/2} \left(\frac{1 + 10.87x + 15.5x^2}{1 + 8.743x} \right)^{3/4} \right] \quad \text{Équation 12}$$

Avec $x = D\alpha_{DA}^{-1/3} t^{2/3}$

$\phi(0)$ La densité initiale d'excitation des donneurs ;

τ_0 La durée de vie intrinsèque des donneurs en l'absence d'accepteurs ;

N_A La concentration des accepteurs ;

α_{DA} Coefficient lié à la probabilité d'interaction entre les donneurs et les accepteurs ;

D Coefficient de diffusion de l'énergie entre les donneurs.

On peut définir un temps caractéristique t^* pour $x = 1$.

$$t^* = \frac{\alpha_{DA}^{1/2}}{D^{3/2}} \quad \text{Équation 13}$$

On peut considérer 3 cas :

$t \ll t^*$ (temps très court), $\phi(t)$ s'écrit :

$$\phi(t) = \phi(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4\pi^{3/2}}{3} N_A (\alpha_{DA} t)^{1/2} \right] \quad \text{Équation 14}$$

Dans ce cas la diffusion est négligeable. Seuls les donneurs près des accepteurs transfèrent. La diffusion n'a pas le temps de se faire avant le transfert vers les accepteurs. Le déclin des ions donneurs dans ce cas est non exponentiel.

$t \cong t^*$

L'excitation, initialement localisée, diffuse d'une distance R^* donnée par :

$$R^{*2} = 6Dt^* \quad \text{Équation 15}$$

$t \gg t^*$ (temps très long), l'équation 10 se réduit à une exponentielle.

$$\phi(t)_{t \rightarrow \infty} = \exp \left(-\frac{t}{\tau_{eff}} \right) \quad \text{Équation 16}$$

$$\text{Avec } \frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_D} \quad \text{Équation 17}$$

Avec $\frac{1}{\tau_D}$ le taux de décroissance due à la diffusion.

$$\text{Où } \frac{1}{\tau_D} = 8.6 N_A \alpha_{DA}^{1/4} D^{3/4} \quad \text{Équation 18}$$

5.4.5. Variation de la durée de vie en fonction de la température dans le cas de la diffusion d'énergie

La variation de la durée de vie des ions de terre rare en fonction de la température est souvent attribuée au phénomène de relaxation multi phonons⁸. La Figure 6 (gauche) représente une variation typique de la durée de vie attribuée au phénomène de relaxation multi phonon en fonction de la température. Lorsque la température diminue entre 300K et 100K on observe une augmentation de la durée de vie suivie d'une quasi indépendance lorsque la température est inférieure à 100K. Au contraire, lorsque la variation de la durée de vie dépend des phénomènes de migration d'énergie, on observe :

Une quasi indépendance de la durée de vie pour une température supérieure à 50K suivie d'une brusque augmentation lorsque la température de l'échantillon est inférieure à 50K (Figure 6 droite). Ce type de variation a été observée pour des ions Tm^{3+} dans un cristal de LiLuF_4 ⁹ et pour des ions Er^{3+} dans des verres de GeGaSbS ¹⁰ et était interprétée par le phénomène de diffusion d'énergie entre les ions donneurs vers des pièges.

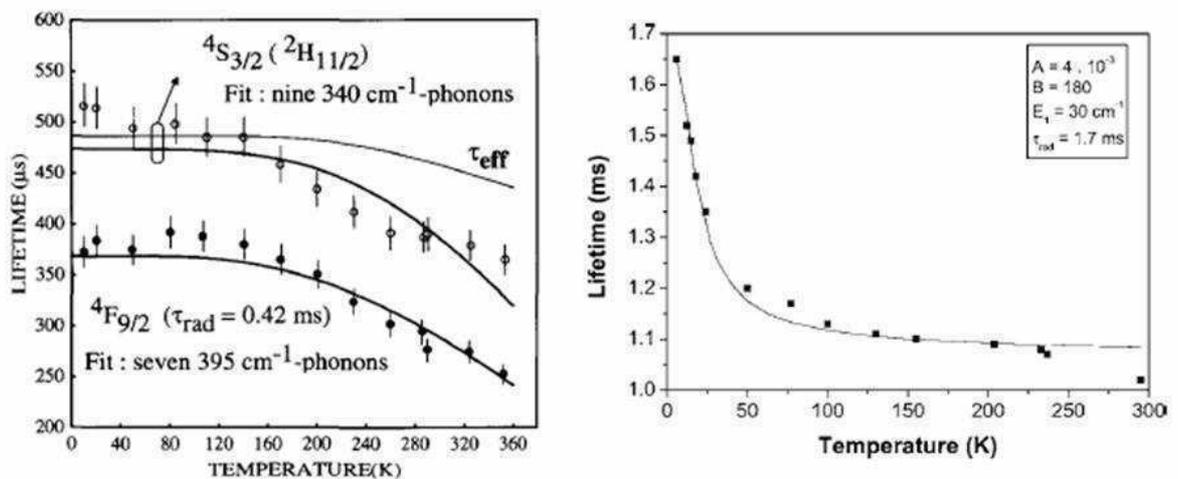


Figure 6 : gauche : Variation de la durée de vie des niveaux $4F_{9/2}$, $4S_{3/2}$ des ions Er^{3+} dans un verre fluoré en fonction de la température attribuée à des phénomènes de relaxation non radiatifs tirée de la référence¹¹ et droite : Variation de la durée de vie du niveau $4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans un verre de GeGaSbS en fonction de la température attribuée à des phénomènes de migration d'énergie tirée de la référence¹⁰.

On voit sur la Figure 7 un schéma représentant le phénomène de diffusion de l'énergie entre les ions Er³⁺ (niveau ⁴I_{13/2}) vers des défauts. A très basse température, seul le plus bas niveau Stark "0" du niveau ⁴I_{15/2} est peuplé. Les transitions entre les plus bas niveaux Stark ⁴I_{15/2} ("0") et ⁴I_{13/2} ("2") sont les seules transitions résonnantes possibles (2→0, 0→2). Lorsque la température augmente les niveaux Stark du ⁴I_{15/2} commencent à être peuplés et d'autres transitions résonnantes seront possibles (par exemple 2→1, 1→2). On voit de même sur cette figure le transfert d'énergie vers des pièges (défauts) qui vont se désexciter d'une manière non radiative.

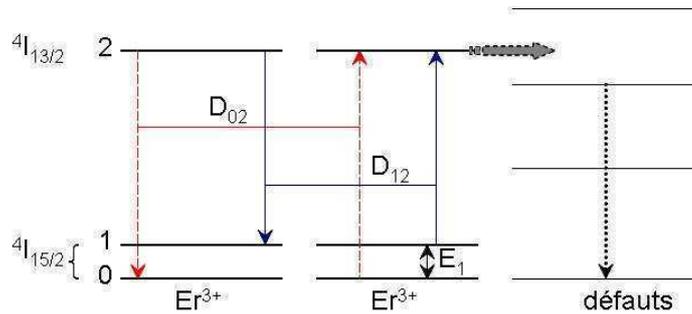


Figure 7 : Schéma du phénomène de diffusion de l'énergie entre les ions Er³⁺ vers des défauts. "0" indique le sous niveau Stark le plus bas du niveau ⁴I_{15/2}, "1" le premier sous niveau Stark du ⁴I_{15/2} en dessus de "0" et "2" le plus bas sous niveau Stark du ⁴I_{13/2}.

Dans ces conditions le coefficient de diffusion peut être défini⁹ comme :

$$D \propto \frac{f_{02}^2}{v_{02}^2 \Delta v_{02}} + \frac{f_{12}^2}{v_{12}^2 \Delta v_{12}} e^{-E_1/k_B T} \quad \text{Équation 19}$$

Où f_{ij} est la force d'oscillateur des transitions entre un niveau i et un niveau j,

v_{ij} est l'énergie de la transition entre le niveau i et le niveau j,

Δv_{ij} est la largeur de bande de la transition,

E_1 est l'énergie qui sépare les deux premiers sous niveaux Stark.

En remplaçant la valeur de la constante de diffusion dans l'équation 16, nous pouvons écrire la variation de la durée de vie en fonction de la température de la manière suivante⁹ :

$$\tau = \left[\left(A \frac{1 + B e^{-E_1/k_B T}}{1 + e^{-E_1/k_B T}} \right)^{3/4} + \frac{1}{\tau_R} \right]^{-1} \quad \text{Équation 20}$$

Où
$$B = \frac{v_{02}^2 \Delta v_{02}}{v_{12}^2 \Delta v_{12}} \frac{f_{12}^2}{f_{02}^2} \quad \text{Équation 21}$$

A étant un facteur dimensionnel,

τ_R étant la durée de vie radiative du niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$.

5.5. Résultats expérimentaux.

5.5.1. Durée de vie du niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$ des ions Er^{3+} en fonction de la température.

Nous avons reporté dans les Figures 8, 9, 10 et 11 la variation des durées de vie du niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$ des ions Er^{3+} (durée de vie moyenne) en fonction de la température dans trois échantillons de silice codopée par des Np-Si de différentes tailles et des ions Er^{3+} ainsi que dans une couche de silice, dopée uniquement par des ions Er^{3+} , élaborée par la technique de pulvérisation réactive magnétron.

On observe sur ces figures une augmentation brutale de la durée de vie lorsque la température de l'échantillon est inférieure à 50K. Pour la plage de température supérieure à 50K les durées de vie augmentent légèrement lorsque la température de l'échantillon diminue.

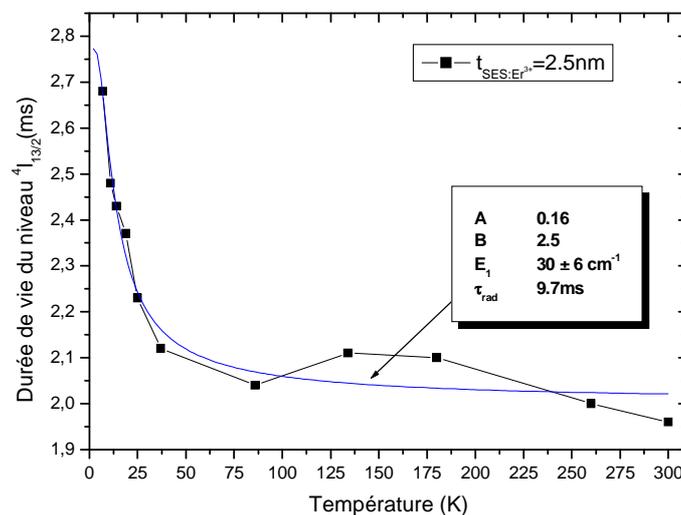


Figure 8 : Déclin de fluorescence du niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans $t_{\text{SES:Er}}=2.5\text{nm}$ en fonction de la température et la courbe correspondant à l'ajustement à l'aide de l'équation 20.

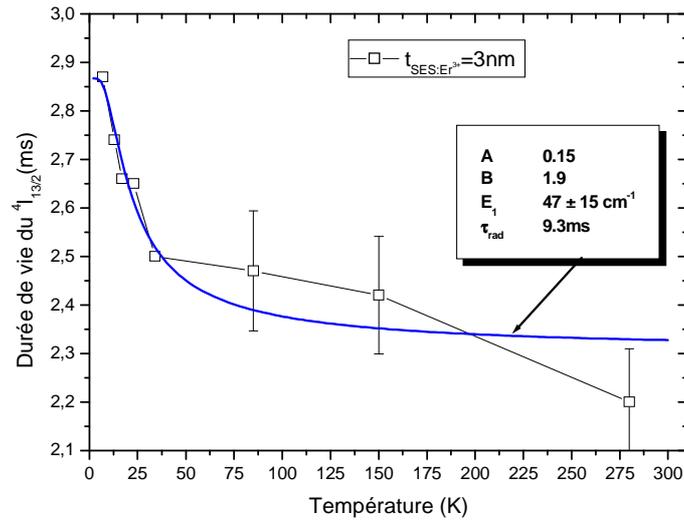


Figure 9 : Déclin de fluorescence du niveau ${}^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans $t_{\text{SES}:\text{Er}^{3+}}=3\text{nm}$ en fonction de la température et la courbe correspondant à l'ajustement à l'aide de l'équation 20.

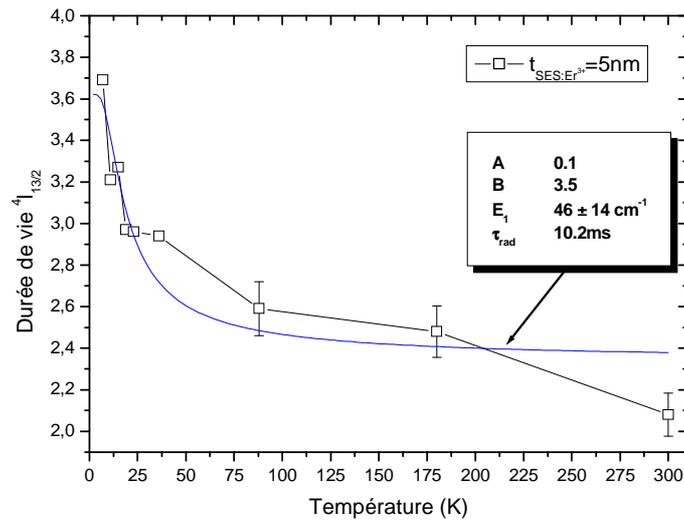


Figure 10 : Déclin de fluorescence du niveau ${}^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans $t_{\text{SES}:\text{Er}^{3+}}=5\text{nm}$ en fonction de la température et la courbe correspondant à l'ajustement à l'aide de l'équation 20.

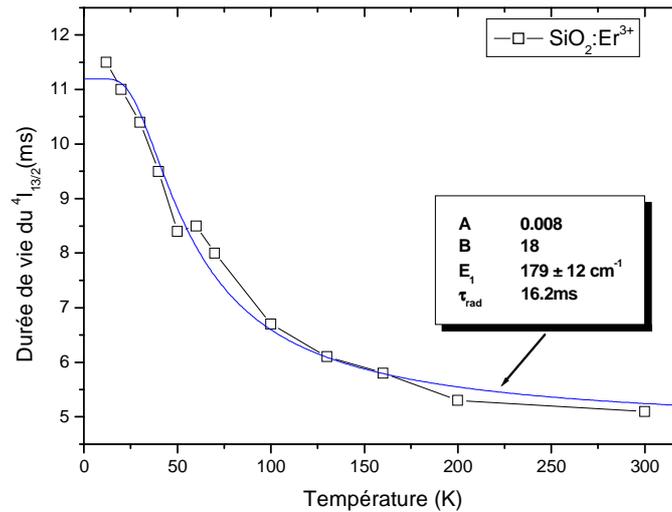


Figure 11 : Déclin de fluorescence du niveau ${}^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans une couche de silice dopée uniquement par des ions Er^{3+} de en fonction de la température et la courbe correspondant à l'ajustement à l'aide de l'équation 20.

Nous allons à présent ajuster la variation de la durée de vie en fonction de la température à l'aide de l'équation 20. La meilleure technique d'ajustement de ces données expérimentales était de déterminer les valeurs de B , E_1 et τ_{rad} et de réaliser un fit en variant seulement le paramètre A . Dans notre cas, nous n'avons pas réussi à déterminer B et E_1 dans les multicouches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} ainsi que dans la couche de silice dopée par des ions Er^{3+} . Les valeurs de E_1 et B peuvent être déterminées à l'aide d'expérience d'affinement de raie en excitation résonnante (RFLN). Malheureusement, nous n'avons pas réussi à réaliser cette expérience dans le cas de nos échantillons. Notons que dans la littérature on ne trouve pas les données expérimentales de l'éclatement Stark des ions Er^{3+} dans un environnement de silice pure. Pour cette raison nous avons utilisé les données expérimentales d'une expérience de RFLN réalisée sur une préforme d'aluminosilicate¹² (Figure 12).

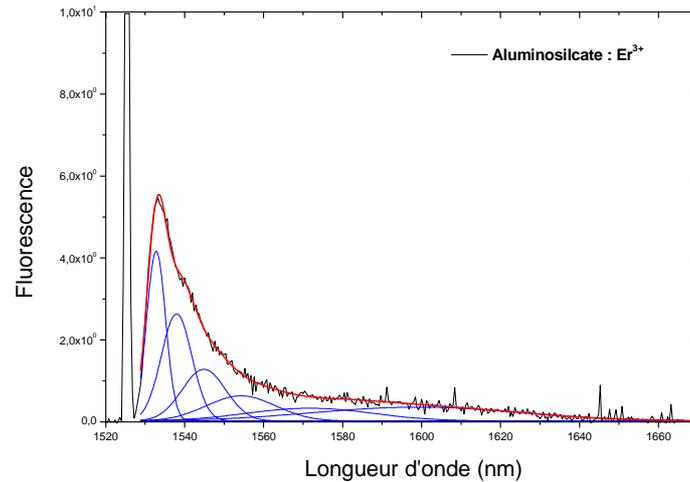


Figure 12 : spectre d'émission à 1.5°K permettant l'obtention des niveaux Stark du multiplet $^4I_{15/2}$ pour la matrice aluminosilicate¹².

A partir de la Figure 12 nous avons déterminé la valeur de E_1 (écart énergétique entre les deux premiers niveaux Stark). E_1 est égale à 26.9cm^{-1} dans le cas d'une matrice d'aluminosilicate. B a été estimé à l'aide des données expérimentales présentées dans la Figure 12 (à l'aide de l'équation 21). B est égal à 1,5. Les valeurs de τ_{rad} du niveau $^4I_{13/2}$ dans l'ajustement correspondent aux valeurs de τ_0 déterminées en ajustant à l'aide d'une exponentielle à un temps long lorsque la température de l'échantillon est égale à 10K.

Nous avons débuté le processus d'ajustement en variant trois paramètres A , B et E_1 la valeur de τ_{rad} est toujours fixée jusqu'à d'obtenir le meilleur accord entre les prédictions théoriques et les données expérimentales. Les résultats de l'ajustement sont reportés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : valeurs des paramètres A , B et E_1 déterminées au cours de nos mesures. Les valeurs de τ_{rad} ont été déterminées à l'aide de l'équation 12.

| Echantillons | A | B | E_1 (cm^{-1}) | τ_{rad} (ms) |
|---|-------|-----|----------------------------|--------------------------|
| $t_{\text{SES}}:\text{Er}=2.5\text{nm}$ | 0.16 | 2.5 | 30 ± 6 | 9.7 |
| $t_{\text{SES}}:\text{Er}=3\text{nm}$ | 0.15 | 1.9 | 47 ± 15 | 9.3 |
| $t_{\text{SES}}:\text{Er}=5\text{nm}$ | 0.1 | 3.5 | 46 ± 14 | 10.2 |
| $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ | 0.001 | 18 | 179 ± 12 | 16.2 |

Discutons maintenant à propos des valeurs de B et E_1 obtenues. Comme nous l'avons dit nous n'avons pas pu mesurer indépendamment par RFLN les valeurs de E_1 et B , et comme

il existe aucune donnée concernant ces deux valeurs dans la littérature nous allons les comparer aux valeurs de B et E₁ des ions Er³⁺ dans un verre d'aluminosilicate. Pour les multicouches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er³⁺ les valeurs de B et E₁ semblent être raisonnables. En effet on est toujours dans le même ordre de grandeur des valeurs attendues si on tient compte des erreurs. Mais dans le cas de l'échantillon de silice dopée par des ions Er³⁺ les valeurs de B et E₁ semblent être loin des valeurs attendues. Pour l'instant nous ne possédons pas d'informations suffisantes pour interpréter cette différence.

5.5.2. Ajustement des déclin de photoluminescence : Modèle de Yokota et Tanimoto.

Nous allons à présent tenter d'appliquer un ajustement théorique des déclin à 1.5μm en appliquant le modèle de Yokota et Tanimoto. Il est nécessaire de préciser que l'ajustement à l'aide du modèle de Yokota et Tanimoto (équation 12) présente des difficultés majeures, voir impossible, vu la complexité de l'équation et la dépendance entre les différentes inconnues. Pour cela nous allons utiliser une technique développée par PELLE et al.¹³ Cette technique consiste à diviser le déclin en deux régions temporelles :

A temps court où les ions Er³⁺ excités peuvent transférer leur énergie soit à des ions Er³⁺ proches soit à des défauts (accepteurs).

A temps long où les ions Er³⁺ se désexcitent sans interaction avec des ions accepteurs.

Nous allons développer cette approche plus tard.

Il est important de déterminer le caractère multipolaire de l'interaction afin de justifier l'utilisation du modèle de Yokota basé sur une interaction de type dipôle-dipôle.

Nous savons par ailleurs¹³ que dans le cas d'une interaction dipolaire, le début du déclin des ions donneurs aura la forme suivante :

$$\ln(\phi(t)) \propto \frac{t}{\tau_0} + t^{1/2} \quad \text{Équation 22}$$

Nous avons vérifié que la dépendance du début de déclin de photoluminescence du niveau ⁴I_{13/2} suit bien l'évolution prédite par l'équation 22 et nous concluons de cette observation que l'interaction entre les ions Er³⁺ est une interaction de type dipôle-dipôle.

Dans PELLE et al.¹³ les auteurs ont pu déterminer en première étape, grâce à la variation de concentration des ions donneurs, les paramètres τ₀ et α_{DA}. α_{DA} étant lié à la distance critique d'interaction entre les ions donneurs et accepteurs par la relation : $\alpha_{DA} = \frac{R_0^6}{\tau_0}$. La

distance critique d'interaction est la distance qui sépare une paire donneur accepteur lorsque la probabilité de transfert entre ces derniers est égale au temps de décroissance intrinsèque des ions Er^{3+} (τ_0^{-1}).

La deuxième étape était d'ajuster à temps court à l'aide de l'équation 14 en variant uniquement la concentration des ions accepteurs (N_A) pour obtenir le meilleur accord entre les données expérimentales et la simulation théorique.

La troisième étape est d'ajuter les déclins à temps long avec l'équation 16 pour déterminer τ_D . Ayant les paramètres τ_D , N_A et α_{DA} la constante de diffusion peut être calculée en utilisant l'équation 18.

Ayant des évidences que la migration d'énergie est présente dans nos échantillons, nous avons tenté d'appliquer l'approche de Pelle et al afin d'extraire des informations et ***d'estimer la constante de diffusion***. Notons au début que nous n'avons pas des échantillons avec une variation de la concentration des ions donneurs. Donc nous ne sommes pas arrivés à déterminer τ_0 et α_{DA} d'une manière indépendante.

En appliquant l'ajustement à l'aide de l'équation 14, nous arrivons à extraire les valeurs de τ_0 , α_{DA} et N_A . Notons une nouvelle fois qu'il existe une dépendance entre α_{DA} et N_A . On voit sur la Figure 13 le bon accord les données expérimentales et la simulation théorique. En deuxième temps, nous ajustons les déclins à temps long à l'aide d'une exponentielle (équation 16). Ainsi nous déterminons la valeur de τ_{eff} . A l'aide de l'équation 17 et l'équation 18 nous déterminons successivement, par le calcul, les valeurs de τ_D et la constante de diffusion D.

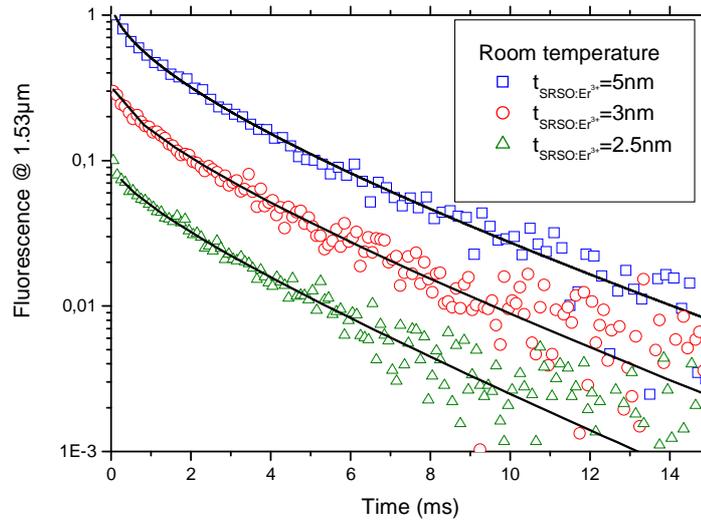


Figure 13 : Déclin de fluorescence du niveau $^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans une silice enrichie en silicium d'épaisseur 2.5, 3 et 5 nm à température ambiante, les symboles correspondent aux données expérimentales et la ligne solide à l'ajustement à l'aide de l'équation 14.

Nous présentons dans le Tableau 2 les valeurs de τ_0 , N_A , α_{DA} , R_0 et D déterminées à l'aide du modèle de Yokota et Tanimoto pour les échantillons $t_{\text{SES}:\text{Er}}=2.5\text{nm}$, $t_{\text{SES}:\text{Er}}=3\text{nm}$, $t_{\text{SES}:\text{Er}}=5\text{nm}$ et $\text{SiO}_2:\text{Er}$ à température ambiante.

Tableau 2 : Valeurs de τ_0 , N_A , α_{DA} , R_0 et D déterminés à l'aide du modèle de Yokota et Tanimoto pour les échantillons $t_{\text{SES}:\text{Er}}=2.5\text{nm}$, $t_{\text{SES}:\text{Er}}=3\text{nm}$, $t_{\text{SES}:\text{Er}}=5\text{nm}$ et $\text{SiO}_2:\text{Er}$ à température ambiante.

| A 300K | $\tau_0(\text{ms})$ | $N_A(\text{ions}/\text{cm}^3)$ | $\alpha_{DA}(\text{cm}^6/\text{s})$ | $R_0(\text{nm})$ | $D(\text{cm}^2/\text{s})$ |
|---|---------------------|--------------------------------|-------------------------------------|------------------|---------------------------|
| $t_{\text{SES}:\text{Er}}=2.5\text{nm}$ | 9.7 | 2.3×10^{19} | 8×10^{-45} | 2.3 | 1.1×10^{-10} |
| $t_{\text{SES}:\text{Er}}=3\text{nm}$ | 9.3 | 3.1×10^{19} | 7×10^{-45} | 1.8 | 1.7×10^{-10} |
| $t_{\text{SES}:\text{Er}}=5\text{nm}$ | 10.2 | 6.9×10^{19} | 2×10^{-45} | 1.6 | 1.2×10^{-10} |
| $\text{SiO}_2:\text{Er}$ | 16.2 | 3.6×10^{19} | 2×10^{-45} | 1.7 | 1.2×10^{-10} |

La concentration des ions accepteurs N_A déterminée à l'aide de l'équation 14, nous semble élevée ($\sim 10^{19}$ accepteurs/ cm^3). Cette concentration implique que chaque ion erbium trouvera toujours un accepteur proche et le transfert d'énergie sera un transfert direct. Dans la littérature la concentration des accepteurs est approximativement 100 fois moins que celle des donneurs. Nous n'avons pas eu la possibilité d'identifier l'origine des accepteurs (pièges) ou de vérifier leur concentration. Nous savons par ailleurs que les échantillons de silice codopée

par des Np-Si et des ions Er³⁺ contiennent plusieurs types de défauts (chapitre bibliographie). Comme exemple de type de défauts qui peuvent se comporter comme ions accepteurs on trouve dans la littérature des défauts de type OH ou SH^{9,10}. Les constantes de diffusion des ions de terre rare dans des matériaux isolants reportées dans la littérature sont comprises entre¹⁴ $10^{-11}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ et $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$.

5.6. Conclusion et Perspectives.

Ce chapitre a été consacré à la compréhension des phénomènes de relaxation du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ des ions Er³⁺ dans des multicouches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er³⁺. Le déclin de photoluminescence à 1.5 μm est non exponentiel même à basse température. En premier temps nous avons vérifié que les phénomènes d'APTE ne sont pas présents dans nos couches. En effet, en variant la densité d'excitation (le pourcentage des ions Er³⁺ excité) nous avons détecté aucune variation du déclin de photoluminescence. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons montré que l'origine de la non exponentialité du déclin de photoluminescence est due à la migration d'énergie vers des pièges. En effet la variation de la durée de vie en fonction de la température était bien décrite par un modèle prenant en compte la diffusion de l'énergie. Nous avons appliqué une approche utilisant le modèle de Yokota afin d'extraire la constante de diffusion, le rayon critique d'interaction.

Pour avancer dans l'étude de la migration d'énergie, il est indispensable d'identifier les pièges qui tuent la luminescence des ions Er³⁺ (nature, concentration,...). Au cours de ma thèse, je n'ai pas eu l'occasion d'aborder ce point. De même, analyser l'impact de la migration d'énergie sur le pourcentage des ions Er³⁺ excités reste une tâche importante à réaliser.

5.7. Références

- ¹ F. Auzel, Up conversion processus in coupled ion systems, *J. of Lum.* 45, 1-6 1990
- ² B.-C. Hwang, S. Jiang, T. Luo, J. Watson, G. Sorbello, N. Peyghambarian, Cooperative upconversion and energy transfer of new high Er³⁺- and Yb³⁺- Er³⁺-doped phosphate glasses, *J. Opt. Soc. Am. B* 17, 833-839 (2000).
- ³ E. Snoeks, G. V. Van den Hoven, A. Polman, B. Hendriksen, M. B. J. Diemeer, F. Priolo, Cooperative upconversion in erbium implanted soda-lime silicate glass optical waveguides, *J. Opt. Soc. Am. B.* 12, 1468-1474 (1995)
- ⁴ D. Pacifici, G. Franzo, F. Iacona, S. Boninelli, A. Irrera, M. Miritello, F. Priolo, Er doped Si nanostructures, *Mat. Sc. & Eng. B* 105, 197-204 (2003).
- ⁵ S. Choblet, Etude des phénomènes physiques dans les matériaux amplificateurs dopés erbium, thèse LPCML, Université de Lyon1.
- ⁶ F. Priolo, G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona, A. Irrera, Role of the energy transfert in the optical properties of undoped and Er-doped interacting Si nanocrystals, *J. Appl. Phys* 89 264-272 (2001)
- ⁷ M. Yokota, O. Tanimoto, Effects of diffusion on energy transfer by resonance, *J. of the Phys. Soc. Jap.* 22 779-784 (1967)
- ⁸ M. J. Weber, Multiphonon relaxation of rare earth ions in Yttrium orthoaluminate *Phys. Rev. B* 8, 54 (1973)
- ⁹ F. Cornacchia, L. Palatella, A. Toncelli, M. Tonelli, A. Baraldi, R. Capelletti, E. Cavalli, K. Shimamura, T. Fukuda, Temperature dependence of impurity quenched luminescence in Tm³⁺: LiLuF₄, *J. Phys. Chem. Sol.* 63, 197-202 (2002)
- ¹⁰ V.-G. Truong, Thulium spectroscopy in sulphide glasses for optical amplifier application (2004), thèse LPCML, Université de Lyon1.
- ¹¹ J.L. Adam, M. Matecki, J. Lucas, Multiphonon relaxations in chloro-fluoride glasses *Journal of Non-Crystalline Solids* 184 (1995) 119-123
- ¹² L. Bigot, Thulium Structure homogène et inhomogène de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de l'amplificateur a fibre dopée erbium dans des verres d'oxydes, de fluorures et de sulfures (2002), thèse LPCML, Université de Lyon1.
- ¹³ F. Pellé, F. Auzel, J.-M. Zavada, U. Hömmerich, D. S. Lee, A. J. Steckl, Fluorescence dynamics of Er³⁺ ions in MBE Grown GaN thin films, *Phys. Las. Cryst.* 109-124 (2003)

¹⁴ N. Krasutsky, H. W. Moos Energy transfert between the low lying energy levels of Pr^{3+} and Nd^{3+} in LaCl_3 , Phys. Rev. B. 8 1010-1020 (1973)

Conclusion et Perspectives

L'objectif de ma thèse était d'aboutir à une meilleure compréhension des systèmes codopés par des nanoparticules de silicium (Np-Si) et des ions erbium (Er^{3+}) en vue d'améliorer les amplificateurs optiques utilisés dans les télécommunications. Pour cela, nous avons abordé trois sujets qui nous ont parus indispensables : l'environnement local des ions Er^{3+} , le transfert d'énergie entre les Np-Si et les ions Er^{3+} et, le dépeuplement non radiatif du niveau émetteur des ions erbium à $1,5\mu\text{m}$ le niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$. Notre étude a été réalisée sur des couches minces de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} élaborées par pulvérisation magnétron radio fréquence au laboratoire du SIFCOM (Caen). La technique d'élaboration développée au SIFCOM permettait de maîtriser la taille et la distribution des Np-Si. La taille des Np-Si dans nos couches étaient comprises entre 1.5nm et 5nm.

Nous avons commencé notre travail par une étude bibliographique des systèmes codopés par des Np-Si et des ions Er^{3+} . Nous avons vu dans le chapitre 1 que les processus d'excitation via les Np-Si des ions Er^{3+} et la désexcitation du niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$ restent à l'heure actuelle un sujet de débat. Deux hypothèses apparaissent dans la littérature pour décrire le transfert : un transfert vers le niveau ${}^4\text{I}_{9/2}$ dit transfert lent et un direct vers le ${}^4\text{I}_{13/2}$ dit transfert rapide. Nous avons présenté toutes les hypothèses avancées dans la littérature qui décrivent la désexcitation non radiative du niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$ (Up-Conversion, transfert retour par désexcitation Auger). Nous avons vu que le pourcentage des ions Er^{3+} excités est très faible (<5%). Nous avons présenté les hypothèses qui expliquent ce faible pourcentage (désexcitation Auger, absorption dans l'état excité et distance d'interaction entre la Np-Si et les ions Er^{3+}). Comme conséquence de ce faible pourcentage des ions Er^{3+} excités, nous avons vu qu'aucun gain net dans des guides canaux codopés par des Np-Si et des ions Er^{3+} n'est enregistré à l'heure actuelle. De notre part, nous avons proposé deux hypothèses pour expliquer l'absence du gain net dans les guides canaux codopés par des Np-Si et des ions Er^{3+} . Ces deux hypothèses sont : l'absorption résiduelle des Np-Si dans l'infrarouge et la présence des phénomènes de diffusion de la lumière à $1.53\mu\text{m}$ par les Np-Si. Les résultats que nous avons présentés dans ce chapitre montrent que les pertes par diffusion sont très faibles mais l'absorption résiduelle est à prendre en compte.

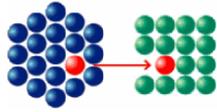
Nous avons consacré le chapitre 3 à l'étude de l'environnement des ions Er^{3+} . L'étude de cet environnement est un outil pour mieux comprendre la structure vitreuse de la silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} et, permet d'expliquer le spectre de luminescence des ions Er^{3+} . Nous avons choisi d'utiliser deux techniques d'affinement de raie de fluorescence comme sonde locale de l'environnement des ions Er^{3+} . Nous n'avons pas eu de résultats en utilisant la technique d'affinement de raie résonnante où on excite directement le niveau $^4\text{I}_{13/2}$ (RFLN Resonant Fluorescence Line Narrowing). Nous avons détaillé les problèmes rencontrés et nous avons proposé des solutions possibles. Nous rappelons qu'aucune expérience de RFLN sur des couches minces de silice dopée par des ions Er^{3+} n'a pu être réalisée à ce jour à notre connaissance. La technique d'affinement de raie sous excitation non résonnante où on excite le niveau $^4\text{I}_{11/2}$ (FLN Fluorescence Line Narrowing) nous a permis d'identifier un seul type de classe de site des ions Er^{3+} dans les couches du SIFCOM. Nous avons montré que les ions Er^{3+} se trouvent dans un environnement de silice, mais cet environnement est très perturbé par rapport à un environnement d'une silice classique élaborée par fusion. En effet, nous avons déterminé une distribution de sites des ions Er^{3+} dans ces couches de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} de l'ordre de 55cm^{-1} . A titre de comparaison la distribution de sites dans des verres de silicate est de 35cm^{-1} . De plus, nous avons remarqué que le maximum d'émission des ions Er^{3+} se décale vers les courtes longueurs d'onde lorsque la taille des Np-Si diminue. Nous avons expliqué cette observation par le changement de l'environnement ionique des ions Er^{3+} (l'effet néphélauxétique).

Nous avons étudié dans le chapitre 4 les processus de transfert d'énergie entre les Np-Si et les ions Er^{3+} . Nous avons choisi d'analyser le déclin des ions accepteurs (Er^{3+}). Nous avons observé deux dynamiques différentes à $1.53\mu\text{m}$: une décroissance rapide ($<100\text{ns}$) et un temps de montée ($\sim\mu\text{s}$). Nous avons essayé d'interpréter ce déclin à l'aide d'un modèle apparu récemment dans la littérature. Ce modèle attribue le temps de décroissance rapide à l'extinction de la fluorescence des ions Er^{3+} par un processus de transfert retour (désexcitation Auger). Nous avons réalisé trois expériences pour valider ce modèle (variation de la longueur d'onde d'excitation, variation du flux d'excitation et détection hors émission des ions Er^{3+}). Nos résultats nous ont permis d'infirmer le modèle proposé dans la littérature. Nous avons attribué la contribution rapide aux Np-Si (liée probablement à des défauts d'interfaces des Np-Si) et le temps de montée au transfert d'énergie entre les Np-Si et les niveaux $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{9/2}$ des ions Er^{3+} .

Dans le chapitre 5 nous avons analysé les phénomènes de désexcitation non radiative des ions Er^{3+} . Nous avons enregistré des déclin non exponentiels du niveau $^4\text{I}_{13/2}$. Nous avons envisagé trois causes à cette non exponentialité: l'inhomogénéité de l'environnement des ions Er^{3+} , des processus d'Up-Conversion ou de transfert d'énergie vers des pièges. Dans le précédent chapitre, nous avons déterminé que les ions Er^{3+} se trouvent dans un seul site. Dans ce chapitre, nous avons montré que deux ions Er^{3+} excités n'échangent pas leur énergie par addition de photon par transfert d'énergie (APTE). Par contre, nous avons observé la présence du phénomène de transfert vers des pièges. En effet, l'énergie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ migre entre les ions Er^{3+} puis vers des pièges. Nous pensons que ces pièges sont des défauts liés aux Np-Si. Ainsi, nous avons expliqué la non exponentialité du déclin des ions Er^{3+} par le phénomène de migration d'énergie.

Ces travaux de recherche amènent naturellement un certain nombre de questions dont les réponses seront utiles pour la compréhension et le développement des systèmes contenant des Np-Si et des ions Er^{3+} . Un certain nombre d'expériences aideront à expliquer le mécanisme de transfert entre les Np-Si et les ions Er^{3+} , l'origine de l'émission rapide dans l'infrarouge et l'environnement des ions Er^{3+} . Nous proposons les expériences suivantes pour répondre à ces questions :

- Il serait intéressant de positionner les niveaux d'énergie des ions Er^{3+} par rapport à la bande de conduction des Np-Si. Pour ce faire, nous proposons d'appliquer une technique développée au laboratoire dite méthode de la cavité résonnante micro ondes. Cette technique repose sur l'observation des modifications transitoires des propriétés diélectriques d'un échantillon soumis à une excitation laser. Cette étude peut nous aider à mieux aborder le transfert d'énergie entre les Np-Si et les ions Er^{3+} .
- Il est important aussi de comprendre l'origine de la contribution rapide (ns voir ps) observée dans l'infrarouge. Nous avons attribué ce temps rapide aux défauts liés aux Np-Si. Il nous semble important d'identifier la nature de ces défauts. Nous avons lancé une étude de dynamique de photo luminescence en utilisant un système d'excitation et de détection dans le domaine des picosecondes.
- Compte tenu des avancées espérées dans l'élaboration des matériaux codopés par des Np-Si et des ions Er^{3+} , nous pouvons envisager de reproduire les expériences de RFLN pour déterminer les largeurs homogènes, inhomogènes et les niveaux Stark des ions Er^{3+} dans ces matériaux. Ainsi, nous pourrions mieux comprendre les propriétés du large spectre de luminescence des ions Er^{3+} dans les couches du SIFCOM.



Association Bernard Gregory
www.abg.asso.fr



*Valorisation des compétences :
«Un nouveau chapitre de la thèse ®»*

**Amélioration du gain des amplificateurs optiques par transfert
d'énergie entre les nanoparticules de silicium et les ions erbium**

Antoine AL CHOUEIRY

Ecole doctorale : Physique et Astrophysique de Lyon

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML)- Université Claude
Bernard, Lyon1.

Nom du "mentor" : Maurice ROCHET

Directeur de thèse : Anne-Marie JURDYC, Bernard JACQUIER

Date probable de soutenance : Septembre 2007

Cadre général et enjeux de la thèse

Présentation générale

Titre

Amélioration du gain des amplificateurs optiques par transfert d'énergie entre les nanoparticules de silicium et les ions erbium

Résumé succinct de la thèse

Les fibres de silice sont utilisées dans le domaine de télécommunication pour acheminer les informations (signaux optiques) à cause de leur très faible atténuation de la lumière. Malgré cette faible atténuation il est indispensable d'utiliser périodiquement des amplificateurs pour régénérer ces signaux (chaque centaine de kilomètre). L'amplificateur optique de référence, connu sous le sigle *EDFA* (*Erbium Doped Fiber Amplifier*), est constitué d'une fibre de silice dopée par des ions erbium et d'une source lumineuse (diode laser). Une voie pour tenter d'améliorer les performances des EDFA consiste à incorporer des nanoparticules de semi-conducteurs (par exemple le silicium) en codopage avec l'erbium. Le semi-conducteur absorbe efficacement le rayonnement lumineux puis transfère son énergie vers les ions erbium. Cependant, ce transfert d'énergie est loin d'être maîtrisé à l'instant. Mon travail consiste à explorer la piste de l'insertion des nanoparticules de silicium dans des fibres de silice dopées par des ions erbium afin d'améliorer les performances et diminuer le coût des *EDFA*.

Enjeux scientifiques et techniques

L'objectif principal de mon projet de thèse était de contribuer à une meilleure compréhension des processus physiques intervenant au cours du transfert d'énergie entre les nanoparticules de silicium et les ions Er^{3+} . La caractérisation de ce transfert est indispensable à l'obtention et l'amélioration du gain dans des fibres de silice codopées par des nanoparticules de silicium et des ions erbium.

Ce projet de thèse a permis à un certain nombre de groupe de recherche de travailler ensemble afin de mettre au point et améliorer le processus d'élaboration des fibres codopées par des nanoparticules de silicium et des ions erbium.

Enjeux socio-économiques

Le secteur des télécommunications connaît une forte croissance depuis les années 1980, grâce aux progrès technologiques réalisés dans différents domaines scientifiques (notamment le développement des amplificateurs optiques). Le défi actuel est de pouvoir augmenter le débit sans augmenter voir même diminuer le prix payé par le consommateur. La diminution du prix passera par une diminution du prix des amplificateurs optiques. Baisser le coût des amplificateurs optiques actuels est donc un enjeu social et économique afin que la nouvelle technologie des télécommunications soit accessible à tous, notamment dans les pays sous développés.

Résultats attendus

- 1) **Caractériser le transfert** entre les nanoparticules de silicium et les ions erbium insérés dans une matrice de silice (couches minces) ;
- 2) **Identifier l'environnement local** des ions erbium dans une couche de silice en présence des nanoparticules de silicium ;
- 3) **Définir** les compositions des échantillons en se basant sur des études bibliographiques ;
- 4) **Évaluer** la possibilité d'obtenir un gain dans des systèmes codopés par des nanoparticules de silicium et des ions erbium ;
- 5) **Tester** des fibres de silice dopées par des nanoparticules de silicium et des ions erbium.

Contexte de la thèse

Place de la thèse dans le projet global du laboratoire

L'étude spectroscopique des matériaux luminescents est l'axe fondamental de recherche du laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents (LPCML). Plus spécialement dans le groupe de recherche dont je dépends « **Propriétés de luminescence de cristaux, verres et nano-objets** » nous analysons des verres dopés par des ions de terre rare pour des applications de télécommunication. Ma thèse se positionne à l'interface entre la recherche fondamentale (académique) et l'application (industrie).

Place de la thèse face à la concurrence publique, privée ou internationale

En France, nous collaborons activement avec la plupart des structures de recherches (publiques et privées) ayant un intérêt pour les amplificateurs à fibres dopés NP-Si : Er³⁺ afin d'avancer mon projet de thèse.

Face à la concurrence internationale, ma thèse a débuté avec un retard sur d'autres groupes de recherche européens et internationaux. Mais rapidement nous avons comblé ce retard. Actuellement, nous sommes au même stade que l'autre groupe international (même diagnostic des problèmes) et nous faisons partie des quelques groupes qui continuons à explorer la voie d'insertion des nanoparticules de silicium dans des fibres optiques.

Moyens scientifiques, techniques et humains mis à disposition

L'équipe possède une solide expérience et un savoir-faire dans le domaine de la spectroscopie des ions luminescents (ions de terre rare et ions de transition). Le laboratoire est équipé d'un important dispositif expérimental permettant de réaliser des expériences spectroscopiques (de l'ultraviolet à l'infrarouge). Cette compétence est transmise aux nouveaux entrants au laboratoire à travers des formations scientifiques théoriques et expérimentales. En plus et dans un souci d'ouverture vers des domaines scientifiques faiblement abordés dans les thématiques de recherche du laboratoire, nous assistons à des séminaires scientifiques réguliers présentés dans le laboratoire. L'apport du personnel technique (électricien, mécanicien, informaticien) au laboratoire ainsi que le service administratif (les secrétaires) était un atout majeur à la réussite de ma thèse.

Réseaux scientifiques ou industriels de l'équipe

Dans le cadre de cette thèse, des collaborations spécifiques ont été développées :

- Collaboration avec Dr. Corine Chanéac, laboratoire de chimie de la matière condensée (LCMC) Paris VI ;
- Collaboration avec Dr. Bruno Gallas, institut des nanosciences de Paris (INSP) Paris VI ;
- Collaboration avec Dr. Nathalie Herlin, CEA- Saclay ;
- Collaboration avec Dr Mohamed Bouazaoui et Dr Bruno Capoen et Dr. Laurent Bigot, Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL) ;

- Collaboration avec Dr Fabrice Gourbilleau, Structure des Interfaces et Fonctionnalité des Couches Minces (Sifcom) Caen ;
- Collaboration avec l'équipe de recherche et développement d'Alcatel-Lucent, Marcoussis ;
- Collaboration avec l'équipe de recherche et développement Draka, Marcoussis ;
- Collaboration avec l'équipe de recherche et développement de DGtec, Grenoble ;
- Collaboration avec Dr Friedrich Huisken Laboratory Astrophysics and Cluster Physics Group Institute for Solid State Physics Friedrich-Schiller-Universität Jena, Allemagne.

Mon rôle dans ce contexte

Les raisons de mon choix

Après avoir effectué mon stage de DEA au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents j'ai décidé d'effectuer une thèse étudiant l'impact des nanoparticules de silicium sur l'amplification optique pour les raisons suivantes :

Le caractère innovant de la problématique posée, ainsi que l'aspect pluridisciplinaire du sujet de thèse, constituent l'originalité et l'intérêt de cette étude. En effet cette étude présentait une avancée considérable dans le domaine de l'amplification optique. De plus, des différents défis expérimentaux ainsi que théoriques rendaient ce projet passionnant et vif. Et pour répondre à tous ces défis, j'ai trouvé que le laboratoire possédait tous les moyens scientifiques et techniques nécessaires. Enfin, il faut souligner que mon intégration au sein du laboratoire et l'excellente ambiance qui régnait au laboratoire était un facteur important dans mon choix.

Mon rôle dans la définition et la programmation du projet

Dans le cadre du projet Nanoscop je travaillais sur l'aspect luminescence des matériaux élaborés par les différents partenaires. Ainsi après avoir effectué des études bibliographiques préliminaires, j'ai défini les paramètres initiaux des échantillons à élaborer. La deuxième phase consistait à analyser ces échantillons. Après mes analyses, je présentais des rapports aux partenaires concernés. Après ces discussions au cours desquelles j'expliquais les résultats obtenus, nous définissions la stratégie de recherche à suivre.

Déroulement, gestion et coût du projet

Evaluation préliminaire du projet

Evaluation des facteurs de succès

Afin de mener au mieux le projet dont ma thèse fait parti, plusieurs équipes recherches ont collaboré ensemble et tous les moyens scientifiques techniques et financiers ont été débloqués afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles.

Evaluation des facteurs à risques et stratégies de maîtrise des risques envisagées

Le risque majeur de cette étude était d'arriver en fin du projet sans présenter un prototype d'amplificateur à base d'une fibre de silice dopée par des nanoparticules de silicium et des ions erbium. En effet, nous savions que différents groupes de recherche ont abandonné l'idée d'insérer des nanoparticules de silicium dans une fibre après quelques années de recherches. Donc pour augmenter nos chances de réussir nous avons procédé techniquement d'une manière différente en utilisant les données existantes et en se basant sur une forte expérience des différents partenaires dans le sujet de l'élaboration des fibres.

Conduite du projet

Gestion du projet au sein de l'équipe et avec le groupe de recherche

Au cours de cette thèse j'ai eu l'occasion de travailler avec une équipe ouverte aux discussions. Ainsi les réunions concernant l'avancement de ma thèse étaient hebdomadaires avec des échanges quasi quotidiens. Pour présenter les résultats obtenus devant les autres équipes de recherche des réunions trimestrielles étaient organisées. Je présentais mes résultats et nous engagions des discussions ensemble. J'ajouterais que des échanges, soit téléphoniques soit par mail, étaient initiés au moment où le besoin s'en faisait sentir.

Evaluation du coût consolidé du projet

Au cours de cette thèse, aucun personnel n'a été affecté exclusivement au projet, y compris moi. J'estime à environ 85% le temps consacré à ma thèse ; le reste de mon temps était consacré à des activités annexes (différentes collaborations, enseignements....).

Personnes internes et externes affectés au projet

| COUT DE PERSONNEL CHERCHEUR (SALAIRES) | | | |
|--|-----------------|--------------|--------------------------|
| | Coût annuel (€) | Temps annuel | Coût total (€) (3ans) |
| Thésard (allocataire de recherche) | 3750 | 85% | 114750 |
| Directeur de thèse (Chargé de recherche CR1) | 103225 | 25% | 77419 |
| Co-directeur de thèse (Directeur de recherche DR1) | 165055 | 3% | 14855 |
| Coût total du personnel chercheur (€) | | | 207 024 |

Matériels et analyses

| COUT DES ANALYSES | | | |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|
| | Coût d'une journée d'analyse* | Nombre des journées d'analyse | Coût total (€) |
| Analyses | 200€ | 270 | 54000€ |

*Le coût total d'une journée d'analyse spectroscopique prend en compte le matériel utilisé, électricité, fluide, gaz,....

| MATERIELS | | |
|------------------------|--------------------|----------------|
| | Coût du cryostat** | Coût total (€) |
| Cryostat à circulation | 20000€ | 20000€ |

Le prix réel du cryostat est 40 000 €. Mais cette somme a été divisée sur deux équipes.

Le prix total du matériel acheté et des analyses est égale à **74 000 €**.

Conférences et séjour à l'étranger

| | COUT |
|---------------------------------|---------------|
| Réunion dans le cadre du projet | 1000 € |
| JNOG-Paris 2004 | 700 € |
| E-MRS Strasbourg 2005 | 800 € |
| E-MRS Strasbourg 2007 | 600 € |
| Séjour en Allemagne | 3000 € |
| Coût total | 6100 € |

Coût d'infrastructure et de fonctionnement courant

Le coût total d'infrastructure et d'amortissement global est estimé à 15 000€ par an. Aucun matériel de recherche n'est pris sur ce budget. Le prix total d'infrastructure sur les 3 années de thèse est égal à **45 000 €**.

Coût consolidé pour 3 ans : 332 124 €

| TABLEAU DE SYNTHÈSE | | | |
|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Charges | | Recettes | |
| Personnel | 207 024 € | Bourse- Allocataire de recherche | 114 750 € |
| | | CNRS | 92 274 € |
| Infrastructure | 45 000€ | LPCML + Université de Lyon 1 | 45 000 € |
| Analyses et Matériels | 74 000€ | LPCML + Université de Lyon 1 | 54 000 € |
| | | Nanoscop | 20 000 € |
| Conférence et séminaire | 6100 € | Nanoscop | 3100 € |
| | | Nanolum GDR européen | 3000 € |
| Total | <u>332 124 €</u> | Total | <u>332 124 €</u> |

Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles

Domaines d'expertises scientifiques et techniques

Au cours de ma thèse il y a eu deux facteurs importants qui ont contribué à mon perfectionnement scientifique : la recherche et l'enseignement. Dans le domaine de la recherche, j'ai acquis des connaissances dans le domaine de la spectroscopie optique, matériaux laser, ions de terres rares, nano-objets luminescents, amplificateur optique, et les verres. Je maîtrise totalement les expériences de caractérisation spectroscopique des ions de terre rare. Les techniques expérimentales que j'ai utilisées au cours de ma thèse sont :

- absorption,
- excitation,
- émission,
- spectroscopie résolue dans le temps,
- spectroscopie par sélection de sites.
- Expérience à basse température (4K)

Grâce à l'enseignement, j'ai pu améliorer mes compétences pédagogiques. J'ai appris comment enseigner des notions de physiques à des étudiants en première année de génie biologique. J'ai été toujours très attentif à leur réelle compréhension et j'ai fait preuve de

beaucoup de patience. De plus j'ai participé à différentes expositions scientifiques où j'ai été amené à expliquer à un public non expert des expériences scientifiques.

Connaissances acquises dans d'autres domaines

J'ai été amené à utiliser d'autres techniques de caractérisation (plus rarement). Ces techniques sont : la micro-luminescence, le Raman et le micro-Raman. De plus, j'ai appris à rédiger des rapports scientifiques en français et en anglais. J'ai dû à maîtriser le langage technique scientifique, alors qu'aucune de ces deux langues n'est ma langue maternelle. De plus je me suis familiarisé avec les recherches bibliographiques ainsi que l'utilisation de divers programme informatique.

Méthodologie de travail, aspects organisationnels et conduite de projet

Cette thèse m'a permis de travailler au sein d'une équipe de recherche ayant des liens scientifiques et industriels divers. Ainsi et au-delà de mon projet de thèse principal j'étais amené à travailler sur des sujets différents. Afin de fournir les résultats et avancer les différentes études je me suis habitué à définir des priorités, à m'organiser et à planifier les expériences. Cette attitude m'a permis de bien gérer mon temps et obtenir les meilleurs résultats possibles.

De même cette thèse m'a permis d'acquérir des connaissances peut aborder dans mon cursus université comme la connaissance des marchés publiques (appel d'offre), la demande des devis et la réalisation des bons de commandes. De plus j'ai suivi des formations ayant pour objectif l'initiation à la démarche qualité en recherche à travers des cours interactifs, des échanges d'expériences,...

Résultats, impact de la thèse

Ma thèse a permis à mon équipe de recherche d'acquérir des connaissances dans des nouvelles thématiques de recherche. Ainsi plusieurs collaborations ont été nouées au niveau national avec des groupes de recherches. Ces collaborations ont valorisés le travail de notre équipe et ont donnés une certaine notoriété au niveau des groupes spectroscopiques français. De plus, j'ai participé à des conférences internationales et j'ai publié dans des journaux scientifiques reconnus par la communauté scientifique.

Pour moi

Cette thèse a été l'occasion pour moi de développer des qualités personnelles et de modeler ma personnalité. J'ai appris la persévérance. En effet ma persévérance et ma volonté de bien faire m'ont donné les ressources nécessaires pour surmonter les difficultés. J'ai appris à parler devant un public. J'ai acquis cette attitude grâce au nombre important de séminaires et conférences que j'ai réalisées. J'ai appris l'adaptabilité à des nouveaux environnements et à m'intégrer au sein d'un laboratoire et plus à s'intégrer au sein de la société française. En résumé d'un point de vue personnel, ces années en tant que doctorant m'ont apporté la maturité intellectuelle, la rigueur et la persévérance, le professionnalisme nécessaire pour accomplir une tâche suffisamment complexe, et aussi la croyance dans mes propres ressources et capacités, qui ont conduit au succès.

En termes de pistes professionnelles, et après réflexion je me trouve face à trois possibilités : la recherche, l'enseignement ou l'industrie. Je choisis aujourd'hui de me diriger en priorité vers la recherche publique. Durant tout ce projet, j'ai noué des contacts dans les milieux de la recherche publique française ce qui m'a permis d'avoir l'information pour me positionner sur des post-doctorats (en France). Mon deuxième choix est l'enseignement. C'est pour cette raison que j'ai postulé à un poste d'attaché temporaire d'enseignement et de recherche (A.T.E.R). J'ai cependant le souci de ne pas me couper du monde de l'industrie. Je compte approfondir cette démarche si mes candidatures aux post-doctorats et A.T.E.R échouent.

Nanoparticules de silicium et ions erbium pour l'amplification optique.

RESUME

Les ions erbium trivalents (Er^{3+}) ont joué un rôle important dans le développement de la technologie des télécommunications optiques dans les dernières années. L'émission des ions Er^{3+} à $1.53\mu\text{m}$ est cruciale pour les télécommunications optiques car cette émission correspond au minimum d'atténuation des fibres de silice utilisée pour transporter l'information. Malheureusement, la section efficace d'absorption des ions Er^{3+} est faible, de l'ordre de 10^{-21}cm^2 . Pour cette raison, la sensibilisation des ions Er^{3+} par des espèces dont la section efficace d'absorption est élevée, comme les nano particules de silicium (Np-Si) par exemple, présente un intérêt majeur. Plusieurs études ont été effectuées sur des couches minces de silice codopée par des Np-Si et des ions Er^{3+} , mais plusieurs questions restent sans réponses. Par exemple, les mécanismes d'excitation et de désexcitation des ions Er^{3+} , le faible pourcentage des ions Er^{3+} excités et l'environnement local des ions Er^{3+} .

Nous avons utilisé une technique d'affinement de raie de fluorescence pour étudier l'environnement local des ions Er^{3+} . Nous avons quantifié la largeur inhomogène de la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ des ions Er^{3+} dans des couches minces de silice dopées par des Np-Si. Nous avons mis en évidence la présence d'un seul type de site. Une étude de la dynamique du niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$ nous a permis de proposer l'existence du phénomène de migration d'énergie entre les ions Er^{3+} . Nous n'avons pas observé l'existence d'un transfert retour entre les ions Er^{3+} et les Np-Si. De plus, nous avons remarqué la présence d'une émission rapide (nanoseconde) dans le domaine de l'infrarouge. Nous avons attribué cette émission aux défauts liés aux Np-Si.

Silicon nanoparticles and erbium ions for optical amplification.

SUMMARY

Trivalent erbium ions (Er^{3+}) have played an important role in the development of optical communication technology in the last years. The transition from the first excited state to the ground state in Er^{3+} at $1.53\mu\text{m}$ corresponds to an important telecommunication wavelength since standard silica based optical fibers have their maximum transparency at this wavelength. Unfortunately, the absorption cross section of Er^{3+} ions is rather small, typically on the order of 10^{-21}cm^2 . For this reason there is a considerable interest in sensitizing the Er^{3+} ions by adding a strong absorbing species, Si-Np for example, that can transfer energy efficiently to Er^{3+} ions. Several studies were performed on silica thin films codoped with Si-Np and Er^{3+} ions, but many questions remain without answers, as for example, the excitation and desexcitation mechanisms of the Er^{3+} ions, the low percentage of excitable Er^{3+} and the local environment of Er^{3+} ions.

We have used a fluorescence line narrowing technique to study the erbium local environment. We were able to quantify the inhomogeneous structure of the ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ of Er^{3+} ions in the case of silica thin films doped with Si-Np. We have also put in evidence the presence of one kind of site distribution within the limit of our technique. A study of the ${}^4\text{I}_{13/2}$ temporal behaviour allowed us to propose the presence of energy migration between Er^{3+} ions. Furthermore we didn't observe any efficient energy back transfer between Er^{3+} ions and Si-Np in our sample. Finally, we have observed a fast emission (nanosecond) in the near infrared. This emission was attributed to some defects related to Si-Np.

DISCIPLINE : Physique

MOTS-CLES : Nanoparticules de silicium, erbium, affinement de raie de fluorescence, transfert d'énergie, migration d'énergie.

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE : Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents
UMR 5620 du CNRS
Université Claude Bernard LYON1
Domaine scientifique de la Doua- Bâtiment Alfred Kastler
10 rue André-Marie Ampère
69622 Villeurbanne Cedex-FRANCE
