

Table des Matières

Introduction	5
Chapitre 1 : Luminescence des nanostructures de silicium	11
1. Rappel des propriétés électroniques et optiques du silicium monocristallin massif	11
2. Le silicium poreux: élaboration et propriétés optiques	15
2.1. Élaboration du silicium poreux	15
2.2. Propriétés du silicium poreux	16
2.2.1. Le matériau « brut »	17
2.2.2. Oxydation par traitement thermique	18
2.2.3. Oxydation chimique	19
2.2.4. Oxydation par vieillissement sous air	20
2.3. Dispositifs optoélectroniques à base de silicium poreux	21
3. Propriétés des films de silice renfermant des nanograins de silicium	24
3.1. Nanostructures fabriquées par copulvérisation radiofréquence magnétron	24
3.2. Nanostructures obtenues à partir d'implantation d'ions Si ⁺ dans une matrice de silice thermique	29
3.3. Dépôt en phase vapeur assisté par plasma (Plasma-enhanced chemical vapor deposition : PECVD)	32
3.4. Nanostructures préparées par diverses autres techniques.	35
3.4.1. Pyrolyse laser de silane SiH ₄ suivie d'une oxydation	35
3.4.2. Ablation laser d'un barreau de silicium suivie d'une oxydation.	36
3.4.3. Implantation d'ions oxygène en cours d'épitaxie de silicium	36
3.4.4. Évaporation de silicium suivie d'une oxydation thermique	37
3.4.5. Évaporation de monoxyde de silicium	37
3.4.6. Broyage mécanique de silicium et de silice	37
3.5. Conclusion	38
Références du chapitre 1	39
Chapitre 2 : Les modèles d'interprétation de l'émission visible des nanostructures de silicium	45
1. Origine de la faible émission du silicium massif	45
2. Modèles sur l'origine des émissions visibles du nanosilicium	47
2.1. Le confinement quantique des porteurs	48
2.1.1. Une première approche	49
2.1.2. Le modèle de Brus	49
2.1.3. Utilisation des méthodes de calculs itératifs.	51
2.1.4. Rôle des liaisons pendantes à la surface des cristallites	57
2.1.5. Confinement dans un nanograin de silicium amorphe	58
2.1.6. Bilan	61
2.2. Émission lumineuse par des défauts radiatifs	62
2.2.1. L'oxygène non-pontant	62
2.2.2. Lacunes neutres d'oxygène	65
2.2.3. Bilan	65
2.3. Modèles associant le confinement quantique et les états de surface	66
2.4. Autres mécanismes de luminescence : émission par des molécules	69
2.5. Synthèse	70
Références du chapitre 2	71

Chapitre 3 : Les techniques expérimentales	75
1. L'élaboration des échantillons de silice enrichie en silicium	75
1.1. Le bâti de pulvérisation magnétron	76
1.1.1. Description	76
1.1.2. Préparation des échantillons	79
1.1.3. Le processus de dépôt	81
1.2. Le traitement thermique des échantillons	84
2. Les techniques employées pour les caractérisations des couches minces	85
2.1. Spectroscopie de photoluminescence	85
2.1.1. Principe de la photoluminescence	85
2.1.2. Description du spectromètre de photoluminescence	86
2.1.3. Mesure de la durée de vie de photoluminescence	88
2.2. Ellipsométrie spectroscopique	89
2.2.1. Les grandeurs optiques	89
2.2.2. Principe de l'ellipsométrie	91
2.2.3. Analyse des résultats d'ellipsométrie	93
2.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge.	95
2.4. Microscopie électronique en transmission	97
2.5. Mesures de profilométrie	98
2.6. Spectrophotométrie optique	98
2.7. Spectroscopie de diffusion Raman	99
2.8. Spectroscopie de photoélectrons X	101
Références du chapitre 3	103
Chapitre 4 : Étude des propriétés optiques et structurales	107
1. Influence des conditions de recuit	108
1.1. Photoluminescence avant recuit	108
1.2. Rôle de la température de recuit	109
1.2.1. Photoluminescence	109
1.2.2. Évolution structurale	111
1.2.3. Corrélation structure-photoluminescence	116
1.3. Influence de la durée de recuit	117
1.4. Influence de l'atmosphère de recuit	119
1.5. Synthèse	120
2. Influence des conditions d'élaboration	122
2.1. Rôle de la température du substrat pendant le dépôt	124
2.1.1. Comportement du signal de photoluminescence	124
2.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge	125
2.1.3. Spectroscopie de diffusion Raman	126
2.1.4. Spectres de photoélectrons X	128
2.2. Rôle du taux surfacique de pulvérisation du silicium lors du dépôt	129
2.2.1. Photoluminescence	129
2.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge	131
2.2.3. Cas particulier des échantillons peu riches en silicium	133
2.3. Synthèse et discussion	134
3. Étude comparative avec des structures similaires	139
3.1. Comparaison avec les échantillons implantés	139
3.2. Comparaison avec des échantillons de silicium poreux	142
3.3. Étude de la décroissance de photoluminescence	144
3.4. Conclusion	146
4. Bilan	146
Références du chapitre 4	148

Chapitre 5 : Analyse quantitative par spectroscopie ellipsométrique	153
1. Description des méthodes de modélisation utilisées	153
1.1. Modélisation du film supposé homogène	154
1.2. Modélisation du film composite	156
1.3. Critères de validité des modèles utilisés	157
1.4. Limites de la modélisation	161
2. Estimation de la validité des valeurs déduites de la modélisation	163
2.1. Comparaison des valeurs des épaisseurs	163
2.2. Comparaison des paramètres optiques	165
2.3. Comparaison des compositions	167
3. Comportements des grandeurs optiques et de la composition	169
3.1. Cas de la couche référence obtenue à partir de la cible de silice nue	169
3.2. Cas des échantillons composites	171
3.2.1. Comportement en fonction de la température du substrat	171
3.2.2. Comportement en fonction du taux surfacique de pulvérisation	174
3.2.3. Discussion	176
4. Corrélation de l'excès apparent de silicium à la photoluminescence	179
4.1. Corrélation avec l'énergie de photoluminescence	179
4.2. Corrélation avec l'intensité de photoluminescence	180
5. Bilan	181
Références du chapitre 5	183
 <i>Conclusion et perspectives</i>	 187
 <i>Annexe : Aspects théoriques de l'ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase</i>	 193
Introduction	193
1. Système optique et détermination des angles ellipsométriques	195
1.1. Description du système optique	195
1.2. Notion de vecteurs et matrices de Jones	197
1.2.1. Vecteurs de Jones	197
1.2.2. Matrices de Jones	199
1.3. Réflexion du faisceau et choix du système de coordonnées.	202
1.4. Trajet de la lumière dans l'ellipsomètre et configurations de mesure.	204
1.5. Détermination des angles ellipsométriques par analyse de Fourier.	208
2. Relations entre les grandeurs optiques et les angles ellipsométriques	210
2.1. Détermination de l'indice complexe N_1 pour un milieu semi-infini	210
2.2. Détermination de l'indice complexe N_1 d'un film mince sur substrat opaque	212
3. Méthodes de modélisation des spectres d'ellipsométrie	214
3.1. Calcul direct de l'indice du film : méthode n, k, d, x	215
3.2. L'Approximation du Milieu Effectif (EMA)	216
3.3. L'utilisation de modèles de lois de dispersion	217
3.4. Couplage de l'approximation du milieu effectif avec les modèles de dispersion	219
Références de l'annexe :	220

Introduction

Introduction

L'on a souvent qualifié le silicium de matériau du siècle et son règne depuis plus de 50 ans sur l'industrie de la microélectronique a été également comparé à celui du fer sur l'industrie métallurgique durant le siècle dernier. Pour les inconditionnels du silicium, une telle assertion est plus que légitime, compte tenu des efforts portés sur ce matériau et les applications stupéfiantes qui en ont résulté depuis plus d'un demi-siècle. Depuis l'invention du transistor en 1948, nous assistons à une révolution technologico-culturelle quasi ininterrompue et sans précédent dans l'histoire de l'humanité.

Avec ses multiples formes, ce matériau « providentiel » a connu des fortunes diverses et toutes exaltantes. De la structure mono et polycristalline des années 50 et 60, on est passé à une phase amorphe « hydrogénée » en couche mince qui a accaparé d'énormes efforts durant les années 70 et 80. La présence d'hydrogène dans le plasma de dépôt des amorphes a engendré la croissance directe d'une structure nanocristalline aux propriétés électroniques et optiques remarquables, présentant de réelles potentialités d'applications en microélectronique (transistors en film mince). L'intérêt continue à être porté à toutes ces formes dont les propriétés spécifiques exceptionnelles, combinées à la parfaite maîtrise de la technologie du silicium, ont conduit au quasi monopole de ce matériau sur l'industrie de la microélectronique avec plus de 95 % du marché.

Le seul domaine qui échappe encore au silicium est celui de l'optoélectronique. Son emploi en ce domaine se heurte à deux inconvénients majeurs. Il y a, d'une part, la largeur de la bande interdite qui, à l'état massif, vaut 1,1 eV et correspond, par conséquent, à des transitions radiatives interbandes se situant dans le domaine de l'infrarouge et non celui du visible. A signaler, d'autre part, le caractère indirect des transitions en question, responsable du piètre rendement radiatif du silicium : il est 10000 fois plus faible que celui des matériaux ou composés à gap direct tels que l'arséniure de gallium GaAs, le phosphure d'indium InP, et dernièrement le nitrate de gallium GaN. Ces composés occupent jusque-là le créneau de

l'optoélectronique avec la difficulté que l'on sait pour leur intégration à la technologie du silicium, sans oublier leur coût relativement élevé.

Cependant, cette situation est susceptible d'être radicalement bouleversée avec les perspectives ouvertes par la découverte de L.T. Canham, à l'aube de cette décennie, d'une émission visible et intense à température ambiante du silicium poreux obtenu par anodisation électrochimique. Cette découverte a suscité un nombre impressionnant de travaux sur le silicium poreux, donnant lieu à quelques 1500 publications recensées au début de ce travail. Des conclusions souvent divergentes ont été tirées de l'inextricable foisonnement de résultats sur le poreux, conjugués à des conditions de fabrications diverses impliquant des processus physico-chimiques fort complexes. Outre le mécanisme de confinement quantique des porteurs dû à la taille nanométrique du silicium, déjà établi pour les nanostructures III-V et II-VI à gap direct mais jamais mis en évidence jusque-là pour les semi-conducteurs à gap indirect, l'origine de l'émission lumineuse a été aussi recherchée dans des défauts radiatifs et dans des espèces moléculaires, par exemple.

Parallèlement, les études ont été vite étendues vers des systèmes similaires dans lesquels les nanostructures de silicium sont incrustées dans de la silice. Le gap élevé de la silice (8,8 eV) autorise un confinement efficace des porteurs tout en permettant de disposer d'un système plus stable et de meilleure tenue mécanique que le poreux. Différentes méthodes ont été utilisées pour l'agrégation ou la précipitation de nanoamas ou nanograins de silicium au sein de la matrice de silice. Pour ne citer que les plus courantes, nous rappelons la méthode d'implantation d'ions silicium dans la silice, celle de dépôt par décomposition de la phase vapeur assistée par plasma et ou celle de copulvérisation magnétron. A cela s'ajoutent les récentes tentatives d'élaboration de multicoques Si/SiO₂, conduisant à un confinement bidimensionnel dit 2D, par contraste avec le confinement dans un grain dit 0D ou dans un filament (cas du poreux) dit 1D. Dans un grand nombre de cas, l'énergie de la photoluminescence a augmenté lorsque la taille du grain, la section du filament ou l'épaisseur de la couche de silicium a diminué. Ce constat suggère une origine provenant du confinement quantique des porteurs ; elle mérite d'être solidement confirmée et d'être accompagnée d'un éclaircissement du rôle de l'interface Si/SiO₂ en ce qui concerne les propriétés photoluminescentes du silicium nanostructuré. De surcroît, une étude systématique portant sur cette nouvelle forme de silicium élaborée à l'aide de l'une des méthodes compatibles avec la technologie du silicium est devenue indispensable.

Le présent travail s'inscrit donc dans le cadre de l'étude de nanostructures de silicium insérées dans de la silice sous forme de couches minces obtenues par la technique de copulvérisation magnétron. Notre étude est assez exhaustive et porte sur les conditions de dépôt (température de substrat, taux d'enrichissement en silicium) et de traitement des couches. La méthode de fabrication utilisée est aisément transposable à l'industrie sans utilisation de gaz toxiques tout en permettant l'obtention de couches actives plus épaisses que celles des échantillons implantés. Une panoplie de techniques d'analyse a été employée et notamment l'ellipsométrie spectroscopique, utilisée pour la première fois à notre connaissance sur des couches minces de silice enrichies en silicium. A l'aide d'une modélisation spécifique des spectres d'ellipsométrie via une approche originale, nous avons tenté une quantification de l'excès de silicium incorporé.

Ce manuscrit se présente en cinq chapitres.

Au chapitre 1, nous décrirons les principaux résultats expérimentaux obtenus jusqu'ici sur les divers types de nanostructures de silicium : du silicium poreux aux autres sortes de couches de silice enrichie en silicium.

Le chapitre 2 sera consacré à la description des divers modèles théoriques rapportés dans la littérature pour interpréter les propriétés de photoluminescence des nanostructures de silicium, l'accent étant mis sur les caractéristiques propres aux méthodes d'élaboration, de traitement et d'analyse.

Le chapitre 3 abordera la présentation de la technique de dépôt par copulvérisation radiofréquence à effet magnétron et les conditions adoptées pour la fabrication de nos couches. Nous décrirons ensuite les techniques d'analyse et de mesure mises en œuvre dans ce travail. Elles concernent notamment les spectroscopies de photoluminescence, d'absorption infrarouge, de diffusion Raman et de photoélectrons X, la microscopie électronique en transmission et, en particulier, l'ellipsométrie spectroscopique.

Le chapitre 4 présentera les résultats des études effectuées en fonction des conditions d'élaboration de nos couches. Après description des effets des paramètres de recuit (température, durée, atmosphère), nous présenterons et commenterons les résultats obtenus lors de la variation de la température de dépôt et du taux surfacique de pulvérisation du

silicium. Dans la dernière section de ce chapitre, nous comparerons les propriétés de nos couches à celles de couches « implantées » ou « poreuses ».

Le chapitre 5 comportera la description détaillée d'une approche originale que nous proposons pour la modélisation de spectres d'ellipsométrie. Elle nous a permis d'effectuer une analyse quantitative de nos systèmes au travers de l'hypothèse d'un éventuel effet de la dimension nanométrique du silicium sur ses grandeurs optiques. Les valeurs déduites de la modélisation, en particulier celles de l'excès de silicium incorporé, sont ensuite corrélées aux propriétés de photoluminescence.

Chapitre 1

Luminescence des nanostructures de silicium

Chapitre 1 : Luminescence des nanostructures de silicium

Depuis la découverte par L.T. Canham [1] en 1990 de l'intense photoluminescence émise à température ambiante par le silicium poreux, de très nombreuses études ont été consacrées de par le monde entier au silicium nanostructuré dans ses formes les plus variées et les plus sophistiquées. Le silicium cristallin massif est quasiment non luminescent à température ambiante et n'émet que très faiblement à très basse température dans le domaine de l'infrarouge, puisque sa largeur de bande interdite est proche de 1,12 eV à 300 K et 1,17 eV à 4,2 K. Il ne présente donc aucun intérêt pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes ou laser. En revanche, le spectre intense du silicium poreux dans le domaine du visible obtenu à 300 K permet d'envisager une utilisation de ce matériau pour des dispositifs optoélectroniques, qui représente le double avantage d'être de bien moindre coût que les matériaux utilisés jusqu'ici (GaAs, GaAlAs, InP...) et de s'intégrer aisément à la technologie à grande échelle (Very Large Scale Integration : VLSI) du silicium. Dans ce chapitre, nous commencerons par rappeler les propriétés électroniques et optiques du silicium massif, puis nous présenterons les principaux résultats obtenus sur les propriétés optiques du silicium poreux. Il s'agit bien évidemment, de résultats sélectionnés parmi les innombrables études qui lui ont été consacrées depuis 1990. Nous décrirons ensuite les résultats obtenus sur des structures similaires que sont les films de silice renfermant des grains de silicium obtenus par différentes méthodes. L'accent sera mis sur les nanostructures préparées par la technique de pulvérisation utilisée dans ce travail ainsi que ceux élaborés à partir de l'implantation ionique et de décomposition en phase vapeur assistée par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition : PECVD).

1. Rappel des propriétés électroniques et optiques du silicium monocristallin massif

Le silicium est un élément simple, de numéro atomique 14, situé dans la quatrième colonne de la classification périodique des éléments de Mendéléiev, inséré entre le carbone, plus léger, et le germanium, plus lourd. Dans le cristal, les atomes de silicium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée.

Cette disposition correspond à la structure diamant et est représentée dans la figure I-1 [2].

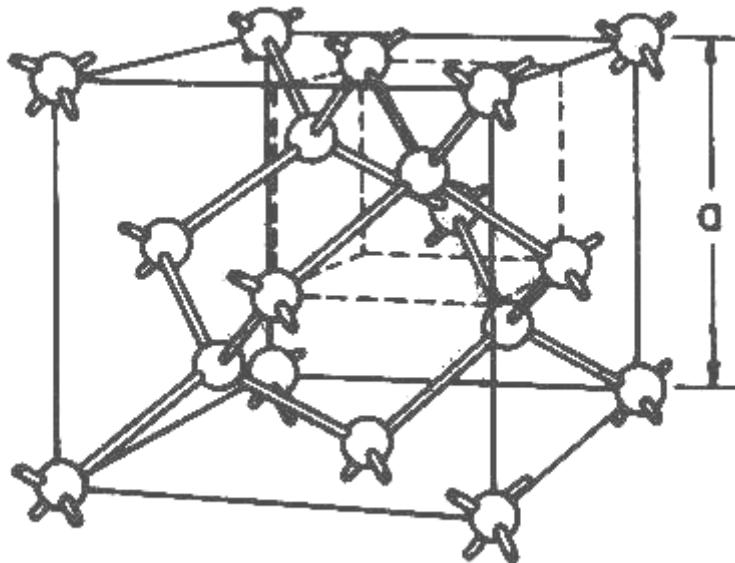


figure I-1: Représentation d'une maille cristalline de silicium. Dans cette structure dite « diamant », les atomes se placent sur les sites d'un réseau cubique à faces centrées et sur la moitié des sites tétraédriques. Le paramètre de maille est $a = 0,543 \text{ nm}$ (d'après [2]).

Comme dans tout solide, l'interaction des atomes et des électrons dans le réseau perturbe les niveaux d'énergie électroniques discrets de chaque atome pour les déplacer et les rassembler dans des bandes d'énergie électroniques quasi-continues, dont la symétrie dépend de celle du réseau cristallin. La structure de bandes électroniques est représentée par les variations de l'énergie d'un électron en fonction de son vecteur d'onde telles qu'elles résultent du calcul de l'équation de dispersion $E = f(\vec{k})$. La première zone de Brillouin du silicium, représentée par la figure I-2 [2], correspond à la maille élémentaire du réseau réciproque définie à partir de la structure diamant du réseau direct. La structure de bandes du silicium dans cette zone de Brillouin est illustrée sur la figure I-3 (a) [2]. Elle montre que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ne se situent pas au même vecteur d'onde, mais leur différence d'énergie représente la largeur de la bande interdite qui atteint une valeur maximale de 1,17 eV à 0K. Pour satisfaire la loi de conservation de la quantité de mouvement, toute transition radiative de porteurs de charge entre les extrema des deux bandes doit faire intervenir un phonon. On dira alors que la structure de bande du silicium est indirecte, contrairement à celle de l'arséniure de gallium GaAs, par exemple, dont

la structure de bandes directe est illustrée sur la figure I-3 (b), où l'on voit la coïncidence à la même valeur de vecteur d'onde des extrema des bandes de valence et de conduction. De surcroît, la largeur de la bande interdite du GaAs, qui a pour valeur 1,52 eV à 4K et 1,47 eV à 300K, correspond à une émission lumineuse dans le visible.

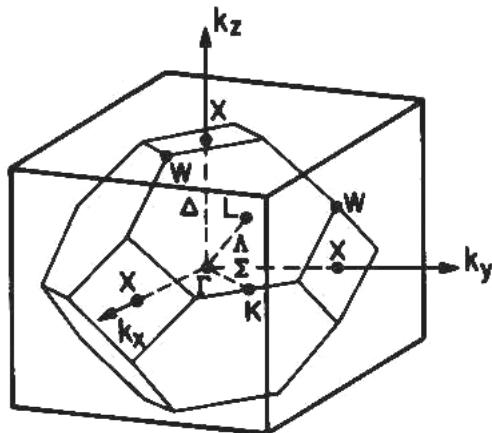


figure I-2 : Représentation de la première zone de Brillouin (dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k}) correspondant à la structure diamant du silicium (d'après [2]).

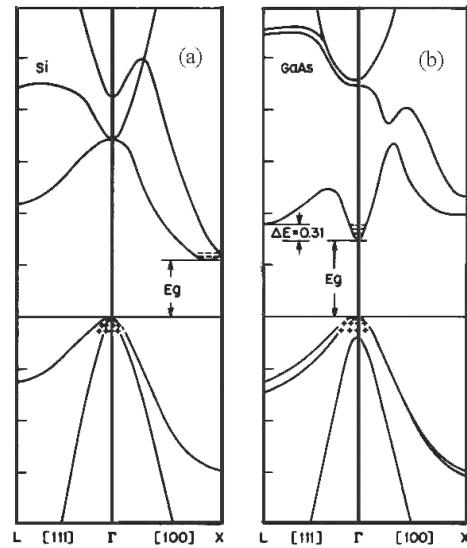


figure I-3 : Structures de bande électronique de deux semi-conducteurs : le silicium Si (a) et l'arsénure de gallium GaAs (b). Pour le silicium, les extrema des bandes de valence et de conduction correspondent à des valeurs différentes du vecteur d'onde (structure indirecte), contrairement au cas de l'arsénure de gallium (structure directe)(d'après [2]).

Ces structures de bandes sont typiques de matériaux semi-conducteurs. On les qualifie ainsi car, intrinsèques, ils se comportent comme des isolants, mais lorsqu'on les dope avec des éléments donneurs (dopage n : phosphore, arsenic...) ou accepteurs d'électrons (dopage p : bore, aluminium...), on apporte des porteurs de charge susceptibles de véhiculer une quantité de charge pendant un temps donné, donc un courant électrique. A cela s'ajoute l'effet d'excitation thermique des porteurs de sorte qu'à une température T, le matériau même intrinsèque n'est pas un isolant parfait.

La jonction d'une zone n et d'une zone p constitue une diode qui a pour propriété de ne laisser passer le courant électrique que dans un sens en raison du champ électrique qui s'établit à la jonction et qui s'oppose au passage d'un type de porteurs dans l'autre sens. La

jonction d'une zone n (resp. p) et de deux zones p (resp. n) constitue un transistor pnp (resp. npn), lequel permet le passage d'un courant électrique sous l'action d'une tension entre la zone n (resp. p) et l'une des zones p (resp. n). L'intégration à grande échelle de diodes et de transistors conduit à la construction de circuits allant du plus simple amplificateur opérationnel au plus complexe des microprocesseurs. Tout semi-conducteur est susceptible d'être utilisé pour fabriquer ces dispositifs mais le silicium occupe une place hégémonique puisqu'il est utilisé dans près de 95% des circuits intégrés. Ses avantages résident dans ses caractéristiques physiques, bien évidemment, mais aussi dans sa grande abondance naturelle (il représente près du quart de la composition de la croûte terrestre, sous forme de sables siliceux et de silicates minéraux). Son oxyde, la silice, est un excellent isolant qu'il est facile de faire croître thermiquement à la surface d'une plaquette de silicium. Très demandé, se prêtant à un usinage facile et une purification aisée, le silicium est donc accessible à un prix nettement inférieur à celui des autres semi-conducteurs : un revendeur américain [3] propose du germanium ultra-pur à 2,4 \$ par gramme, du gallium à 3,0 \$ par gramme, et du silicium pour seulement 0,19 \$ par gramme.

Le seul domaine dans lequel le silicium n'est pas présent est celui de l'optoélectronique. Comme nous le détaillerons au chapitre 2, sa structure de bande indirecte constitue un handicap pour une émission efficace de la lumière qui, de surcroît, se trouve dans l'infrarouge. En revanche, la découverte récente d'une luminescence intense, visible à l'œil nu et à température ambiante, à partir de silicium nanométrique tel que le silicium poreux a changé radicalement la donne en ouvrant des perspectives insoupçonnées jusqu'ici pour l'utilisation de cette forme nouvelle de silicium pour des dispositifs optoélectroniques. Nous donnons dans la section suivante une description des procédés d'élaboration du silicium poreux et une présentation succincte de ses propriétés optiques. Nous présentons par la suite les principaux résultats obtenus sur des structures similaires consistant en des couches minces de silice enrichie en silicium par diverses méthodes et soumises à des traitements appropriés.

2. Le silicium poreux: élaboration et propriétés optiques

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les propriétés optiques particulières du silicium poreux ont été rapportées pour la première fois par Canham en 1990 [1] bien que ce matériau ait été élaboré et décrit 34 ans plus tôt par Uhlir [4]. Schématisé d'après Vial et al. [5] suivant la figure I-4, le silicium poreux se présente sous forme de filaments de silicium cristallin de section nanométrique entourés de pores au travers d'une couche d'oxyde de silicium SiO_2 (silice). Une quantité énorme de travaux a été consacrée durant cette décennie tant à l'élaboration qu'aux caractérisations les plus diverses et sophistiquées de ce matériau. Une synthèse a été réalisée dans l'article de revue de Cullis, Canham et Calcott [6].

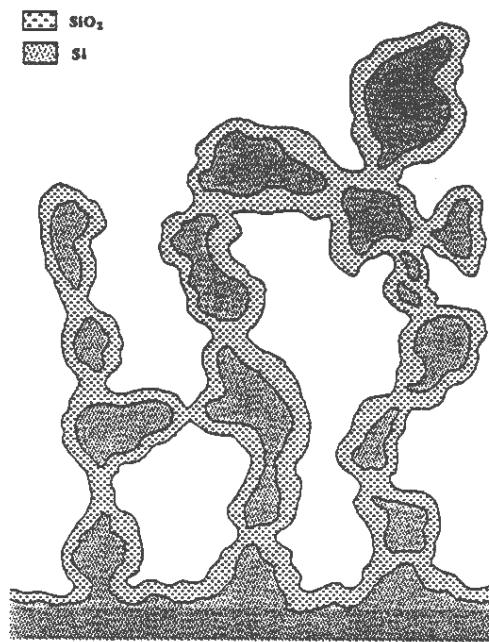


figure I-4 : Représentation schématique de la texture du silicium poreux oxydé pour un taux de porosité de 70% (d'après [5]).

2.1. Élaboration du silicium poreux

Le processus de la fabrication du silicium poreux consiste en une attaque électrochimique (anodisation) de la surface d'une plaquette de silicium par une solution comprenant principalement de l'acide fluorhydrique (HF). Le mécanisme de formation des pores n'est pas complètement élucidé mais parmi les modèles proposés, Allongue et al. [7] suggèrent une explication ayant pour origine la formation de microdéfauts induite par

l'anodisation via l'accumulation de molécules d'hydrogène qu'elle provoque, et que ces défauts subissent à leur tour une attaque préférentielle par la solution. Le type d'électrolyte employé a une certaine influence sur les propriétés structurales du silicium poreux : Barla et al. ont montré [8] que l'ajout d'éthanol permettait d'uniformiser la couche via une minimisation de la formation de bulles d'hydrogène lors de l'anodisation. L'électrolyte de Canham [1,9] (solution aqueuse concentrée d'acide fluorhydrique) induit la formation de silicium microporeux (taille de pores inférieure à 2 nm), alors que des solutions aqueuses diluées ou des solutions à base d'éthanol et d'acide fluorhydrique privilégient la formation d'une structure mésoporeuse (taille de pores comprise entre 2 et 50 nm) qui, par voie de conséquence, réduit la section des filaments de silicium. Outre la composition de l'électrolyte, la densité de courant [10], le type et le taux de dopage du silicium [11], la température de l'électrolyte [12] et l'éclairement [13, 14] sont des paramètres auxquels sont sensibles la morphologie des nanostructures de silicium et l'efficacité de la photoluminescence.

Deux autres variantes de la gravure par anodisation consistent à utiliser pour l'une une solution aqueuse HF/HNO₃ sans recourir à une électrolyse [15, 16], et à pratiquer pour l'autre une érosion du silicium par étincelage [17]. Ces approches n'ont pas permis l'obtention de structures aux performances comparables à celles fabriquées par anodisation.

Divers traitements post-gravure visant à oxyder les échantillons ont également été réalisés afin d'étudier le comportement des nanostructures et de leurs propriétés de luminescence : traitements thermiques [18, 19, 20], attaque électrochimique dans des solutions de nitrate de potassium KNO₃ [5, 21], vieillissement sous air [21, 22] ou encore immersion dans de l'eau [23]. Les effets de ces divers traitements sont décrits ci-après.

2.2. Propriétés du silicium poreux

La principale propriété du silicium poreux, s'agissant de l'intense et visible photoluminescence émise à température ambiante, peut évoluer et être sensiblement affectée par les divers traitements. Après avoir décrit les propriétés optiques du silicium poreux « brut », tel que sorti de la cellule d'anodisation, nous décrirons quelques-uns des traitements appliqués au silicium poreux et les évolutions qu'ils induisent sur ses propriétés de luminescence.

2.2.1. Le matériau « brut »

La figure I-5 montre les premiers spectres de photoluminescence du silicium poreux rapportés par Canham [1] tels que mesurés à la température ambiante après les durées d'anodisation indiquées dans un électrolyte composé de 40% d'acide fluorhydrique en solution aqueuse. En prolongeant l'anodisation, le spectre devient plus intense et se déplace vers le bleu. Cette expérience très simple n'a fait appel à aucun post-traitement mais nous apprend que le silicium poreux est déjà fortement luminescent à sa sortie de la cellule électrochimique.

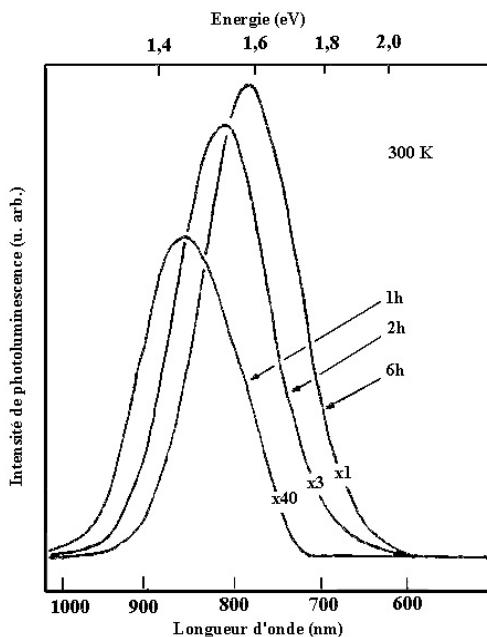


figure I-5 : Spectres de photoluminescence d'échantillons de silicium poreux à divers stades de l'anodisation. Les mesures sont effectuées à température ambiante (d'après [1]).

Utilisant un laser de raie d'excitation à 2,71 eV au lieu de 2,41 eV, la même équipe a montré ultérieurement [24] qu'il existait deux bandes de photoluminescence au lieu d'une dans le silicium poreux brut ; il s'agit d'une émission bleue venant s'ajouter à la rouge précédemment discutée. Cette raie bleue ne représente que 3% de l'intensité lumineuse totale. De plus, ces deux bandes ont des durées de vie radiatives très différentes : 30 ns pour la bleue et 30 μ s pour la rouge. Ces bandes sont alors désignées sous le nom de bande F (« fast ») pour la raie bleue, et de bande S (« slow ») pour la raie rouge. Il était déjà clair dès cette époque que l'origine de ces deux bandes d'émission lumineuse n'est pas la même.

Les nombreuses recherches qui ont suivi ont consisté en des variantes de ces études, et étaient plutôt consacrées à l'amélioration des propriétés optiques de façon à pouvoir rendre la luminescence visible à l'œil nu. Il est ainsi apparu que l'intensité de la luminescence est très sensible à la présence de l'oxygène à la surface des nanofilaments de silicium. C'est pourquoi diverses approches d'oxydation du silicium poreux ont été menées, visant à optimiser l'efficacité de luminescence.

2.2.2. Oxydation par traitement thermique

En pratique, l'oxydation du silicium poreux est réalisée par recuit thermique sous une atmosphère oxydante. Kontkiewicz et al. [19] montrent alors que les comportements des deux bandes de photoluminescence mises en évidence par Calcott et al. [24] et évoquées plus haut sont très différents. Alors qu'un recuit sous oxygène sec à une température de 750°C conduit apparemment à une augmentation de l'intensité de chaque bande, l'élévation de la température d'oxydation résulte, au contraire, en un effondrement de la raie rouge, bien que la raie bleue continue de croître (voir figure I-6).

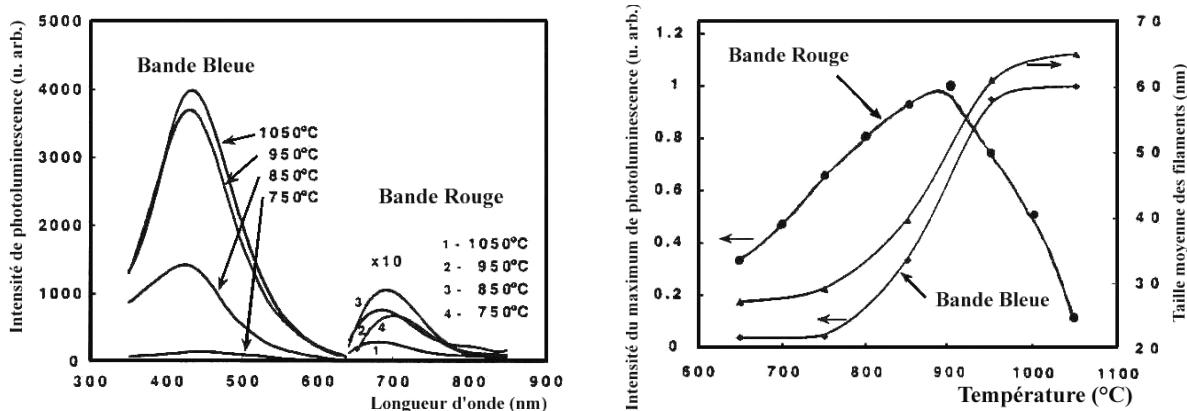


figure I-6 : Spectres de photoluminescence du silicium poreux oxydé thermiquement sous atmosphère oxydante. L'oxydation des nanostructures fait apparaître deux bandes, l'une bleue, l'autre rouge, de comportements différents vis-à-vis de la température de recuit (d'après [19]).

Le même constat est rapporté par Petrova-Koch et al. [25] qui montrent, qu'après oxydation à 1100°C, la bande bleue passe de 1% à 50% de l'intensité lumineuse totale. Cela signifie *in fine* que le comportement des deux types de centres émetteurs de lumière est différent selon la température de recuit : ceux à l'origine de la bande bleue sont favorisés par

l’oxydation thermique, alors que ceux responsables de la bande rouge sont éliminés par cette oxydation. Le fait de considérer des nanofilaments oxydés ou non est donc un paramètre important de la luminescence du silicium poreux.

2.2.3. Oxydation chimique

L’autre approche d’oxydation consiste à immerger le silicium poreux dans des solutions riches en oxygène traversées par un courant électrique. Cette oxydation électrochimique a été employée par Vial et al. [5] qui ont montré que 100% des charges traversant le bain au cours de cette électrolyse participent à l’oxydation du silicium poreux. La figure I-7 met en évidence l’importante différence existant entre les spectres de photoluminescence de deux échantillons de même porosité mais traversées par des charges de rapport quatre. L’oxydation électrochimique du silicium poreux permet donc une forte amélioration de la luminescence et conduit de façon concomitante à un déplacement du maximum d’émission vers les hautes énergies.

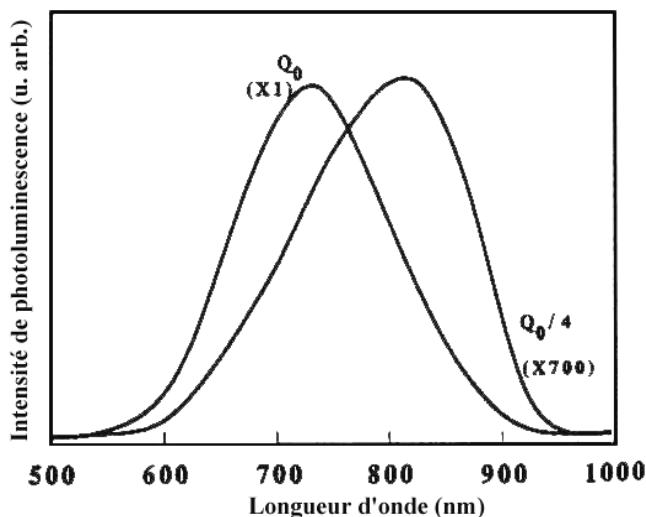


figure I-7 : Spectres de photoluminescence à température ambiante pour deux taux d’oxydation électrochimique Q_0 et $Q_0/4$ pour des échantillons de porosité 65%. A noter, le facteur 700 entre les deux spectres (d’après [5])

D’autres auteurs ont montré que l’oxydation du silicium est un facteur déterminant pour l’apparition de la photoluminescence. A l’aide de mesures in-situ de la photoluminescence du silicium poreux maintenu dans sa cellule d’anodisation, Tallant et al. [23] ont montré que ce silicium poreux non oxydé, puisque tenu loin de tout contact avec

l’atmosphère, n’émet aucune luminescence. En revanche, après 24 heures d’immersion dans la solution à base d’éthanol et d’acide fluorhydrique ayant servi avant cela à l’anodisation, la photoluminescence apparaît. La durée d’oxydation est encore plus courte lorsqu’on plonge le silicium poreux dans l’eau. Tallant et al. ont attribué l’apparition de la luminescence à la formation d’une couche d’oxyde à la surface des nanostructures, dans la mesure où cette luminescence disparaît dès que la couche d’oxyde est décapée par de l’acide fluorhydrique concentré.

2.2.4. Oxydation par vieillissement sous air

Plusieurs auteurs ont étudié le rôle du vieillissement sous air d’échantillons de silicium poreux. Sur la figure I-8, Qin et al. [18] montrent que la distribution statistique étalée des positions des pics de photoluminescence tend à se rétrécir ou se recentrer après un an de vieillissement sous air de divers types d’échantillons de silicium poreux. Ce vieillissement peut être accéléré par élévation de la température du spécimen, comme illustré par la figure I-8 qui compare les effets du vieillissement avec ceux du maintien de l’échantillon sous air à 200°C pendant 40 et 200 heures. La comparaison des divers histogrammes de la figure I-8 (page suivante) permet de conclure à une similarité des comportements du pic de photoluminescence après vieillissement « naturel » et « accéléré ». Le vieillissement sous air aurait donc un effet analogue à celui d’une oxydation thermique sur la distribution statistique des positions des pics de photoluminescence. Cependant l’évolution de l’intensité et de l’ensemble du spectre de la photoluminescence avec le vieillissement n’est pas discutée.

En ce qui concerne la structure du silicium poreux, Tsybeskov et Fauchet [10] ont montré à l’aide de mesures d’absorption infrarouge que les échantillons de silicium poreux stockés sous air pendant un mois ont fini par renfermer non seulement de l’oxygène, mais aussi de l’hydrogène. D’après ces auteurs, l’intensité et l’énergie de la photoluminescence sont liés à l’hydrogène provenant de la vapeur d’eau atmosphérique.

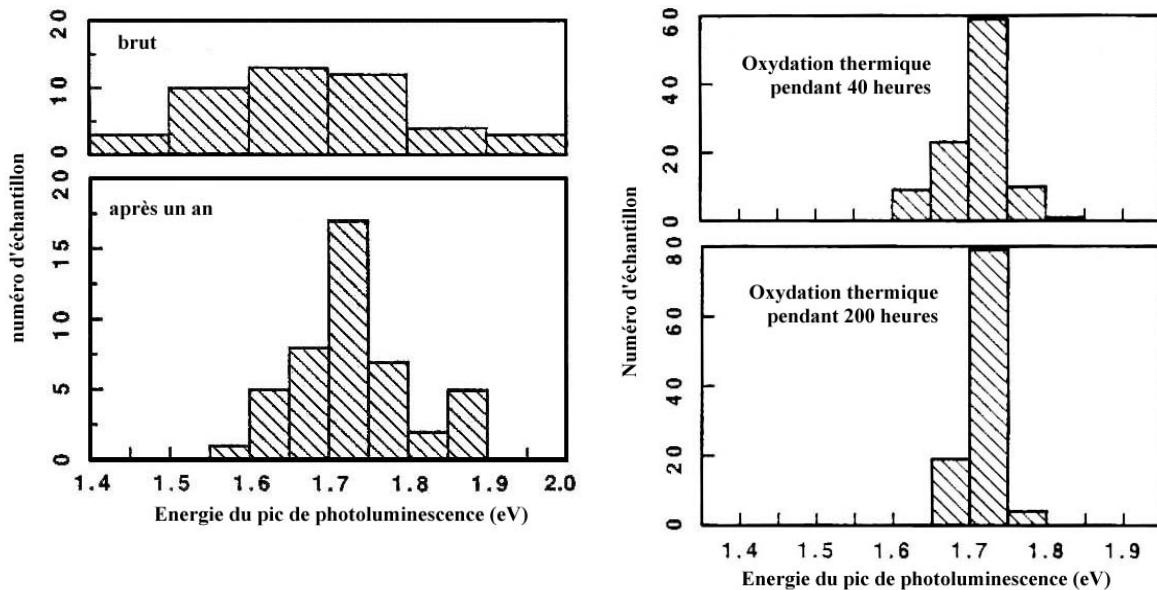


figure I-8 : Évolution du maximum du spectre de photoluminescence du silicium poreux après vieillissement atmosphérique (côté gauche) ou après oxydation intentionnelle par recuit à 200°C durant 40 heures et 200 heures (côté droit) (d'après [18]).

2.3. Dispositifs optoélectroniques à base de silicium poreux

Dans le domaine des applications technologiques, des diodes électroluminescentes ont déjà été réalisées avec du silicium poreux [26, 27, 28]. Steiner et al. [27, 28] ont élaboré de tels dispositifs, illustrés sur la figure I-9, d'après le processus de fabrication schématisé sur la figure I-10. L'application d'une différence de potentiel aux bornes de la diode de silicium poreux a entraîné l'émission d'une lumière visible à l'œil nu.

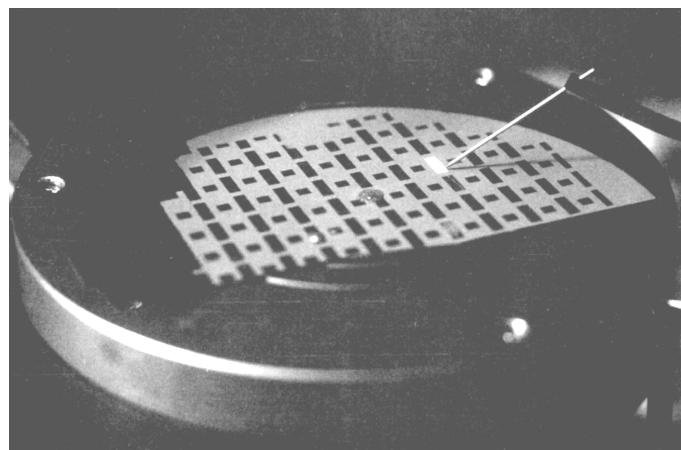


figure I-9 : Plaquette de silicium poreux sur laquelle des diodes électroluminescentes ont été fabriquées (d'après [27]).

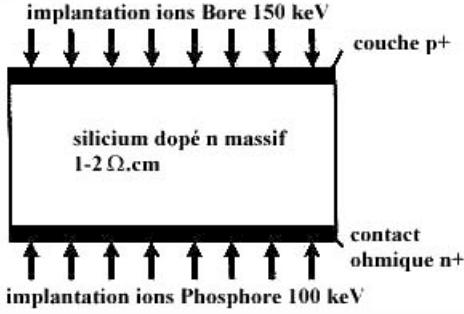
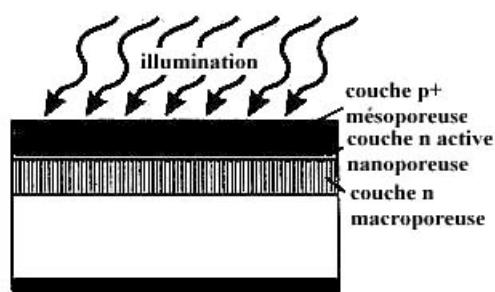
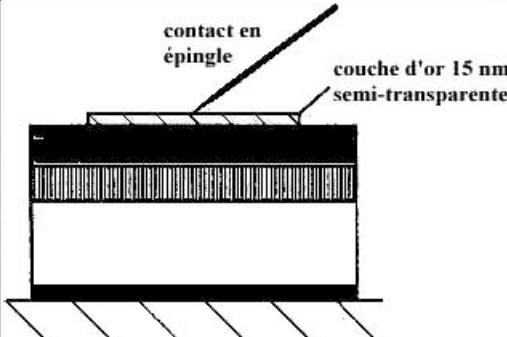
Structure après étape(s) du processus	Etape(s) du processus
 <p>implantation ions Bore 150 keV couche p+ silicium dopé n massif 1-2 $\Omega\text{.cm}$ contact ohmique n+ implantation ions Phosphore 100 keV</p>	Implantation ionique face arrière Phosphore E = 100 keV Dose : 5e15/cm² Implantation ionique face avant Bore E = 150 keV Dose : 5e15/cm² Recuit 1000°C, 60 min.
 <p>illumination couche p+ mésoporeuse couche n active nanoporeuse couche n macroporeuse</p>	Anodisation Concentration HF : 25 % Densité de courant : 50mA/cm² Durée d'anodisation : 10 min. Illumination : lampe halogène Rinçage dans eau distillée : 7 min. Séchage à l'azote
 <p>contact en épingle couche d'or 15 nm semi-transparente</p>	Evaporation 15 nm d'or Structure : masque composé de carrés vides de 3x3 cm

figure I-10 : Processus d'élaboration d'une diode électroluminescente à base de silicium poreux (d'après [26]).

Par ailleurs, la figure I-11 montre qu'il est possible, en suivant les processus appropriés tels que la modulation de la longueur d'onde d'éclairage des échantillons soumis à une anodisation, de déplacer la position du pic d'électroluminescence entre le bleu et le rouge. Le contrôle de l'intensité et de la longueur d'onde d'émission sont des éléments très prometteurs pour l'emploi du silicium poreux dans le domaine de l'optoélectronique. Il existe déjà des exemples d'utilisation du silicium poreux dans la fabrication de circuits intégrés [29]. Malheureusement, les problèmes de fragilité mécanique et de stabilité de ses propriétés physico-chimiques ne permettent pas le développement de son utilisation jusqu'à son intégration dans la technologie à grande échelle du silicium. Ces inconvénients sont

contournés par les tentatives d'insertion du silicium nanostructuré dans une matrice isolante et transparente ayant une bien meilleure tenue mécanique. Le présent travail de thèse s'inscrit donc dans cette démarche qui vise à élaborer, caractériser et modéliser des systèmes constitués de nanograins de silice incrustés dans une matrice de silice SiO_2 , un composé solide et traditionnellement utilisé en microélectronique. Dans la section suivante, nous présentons les principaux résultats obtenus sur de tels systèmes, élaborés à partir des techniques les plus couramment utilisées telles que la pulvérisation, l'implantation ionique et la décomposition en phase vapeur assistée par plasma (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition : PECVD) avant de donner un aperçu assez rapide de ceux relatifs aux autres techniques.

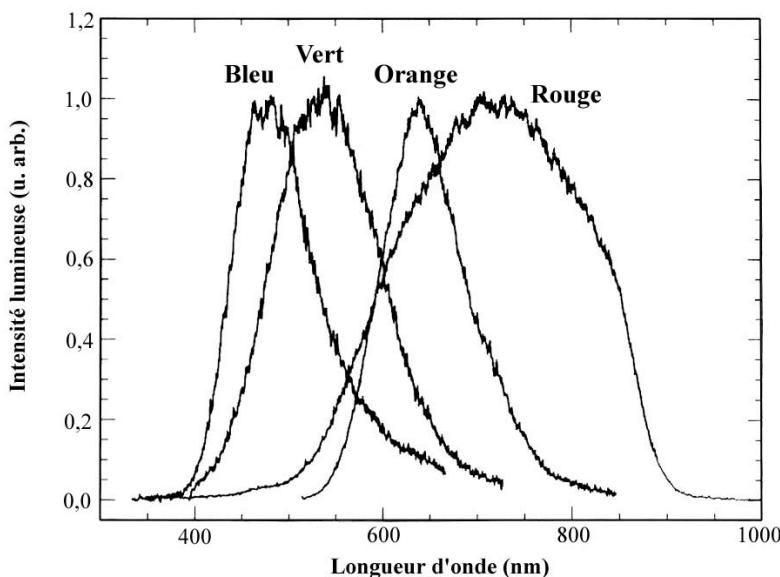


figure I-11 : Signal d'électroluminescence de quatre diodes élaborées à partir de silicium poreux. Chaque pic est dû à des conditions particulières d'illumination au cours de l'anodisation :

- *pics bleu et vert : illumination avec une lampe ultraviolette*
- *pic orange : illumination avec une lampe visible*
- *pic rouge : illumination avec une lampe infrarouge*

3. Propriétés des films de silice renfermant des nanograins de silicium

Les films de silice renfermant des nanograins de silicium étaient étudiés bien avant la découverte de la photoluminescence dans le visible du silicium poreux. Dès 1984, DiMaria et al. [30] ont réalisé des études sur les propriétés électroluminescentes de films de silice comportant des petits « îlots » de silicium élaborés par PECVD. La très faible photoluminescence détectée par ces auteurs s'étalait entre 1,7 et 2,0 eV. Leurs travaux n'ont pas eu l'écho escompté jusqu'au moment où les propriétés du silicium poreux ont été rapportées. De nombreuses équipes ont alors porté l'essentiel de leurs efforts sur ce sujet, en vue d'élucider les mécanismes sous-jacents qui régissent l'amélioration du rendement quantique et le contrôle de la longueur d'onde d'émission afin de maîtriser l'élaboration de dispositifs optoélectroniques à base de silicium.

Les techniques de fabrication des films de silice enrichie en silicium sont nombreuses et assez variées. Elles comprennent la copulvérisation cathodique de Si et de SiO₂ [31, 32, 33, 34], l'implantation de Si⁺ dans une couche de SiO₂ thermiquement développée [35, 36, 37, 38], la PECVD [39, 40, 41, 42], la pyrolyse ou décomposition de SiH₄ par laser suivie d'oxydation [43, 44], l'ablation laser de silicium suivie aussi d'oxydation [44], l'implantation d'oxygène en cours d'épitaxie de silicium [47], l'évaporation puis oxydation de silicium [48], l'évaporation de monoxyde de silicium SiO [49] ou le broyage mécanique de poudre de silicium [50]. Comme souligné plus haut, nous nous contenterons de rappeler les principaux résultats relatifs aux techniques les plus utilisées et qui sont la copulvérisation de silice et de silicium, l'implantation de silicium dans une couche de silice et la PECVD. Les résultats obtenus sur des échantillons fabriqués à l'aide des diverses autres techniques feront l'objet d'une description rapide.

3.1. Nanostructures fabriquées par copulvérisation radiofréquence magnétron

La technique de copulvérisation radiofréquence magnétron, décrite plus en détails dans le chapitre 3, consiste à bombarder une cible (composée ici de silice surmontée de plaquettes de silicium) par les ions d'argon d'un plasma soumis à un champ radiofréquence. Les atomes de la cible ainsi arrachés se déposent sur un substrat fixé à l'anode et maintenu à

une température donnée. Les films minces de silice enrichie en silicium ainsi obtenus sont généralement soumis à un recuit thermique qui fait précipiter l'excès de silicium en grains nanométriques, donnant lieu à une photoluminescence similaire à celle du silicium poreux.

Kohno et al. [31] ont montré l'existence d'une bande de photoluminescence dont le maximum est situé dans le rouge à environ 1,8 eV. Leur étude a porté sur le comportement de la photoluminescence des échantillons non recuits en fonction de la température du substrat et du nombre de plaquettes de silicium. La figure I-12 indique qu'un maximum d'intensité de photoluminescence est mesuré lorsque la température du dépôt est de 400°C, et le rapport de surface Si/SiO₂ est de 7,44 %. Ils ont également établi une corrélation étroite entre la forme du pic de photoluminescence et la distribution en taille des grains de silicium déduite des observations en microscopie électronique en transmission. Cette corrélation sera commentée au chapitre 2 dans le cadre de la discussion sur l'origine de la photoluminescence.

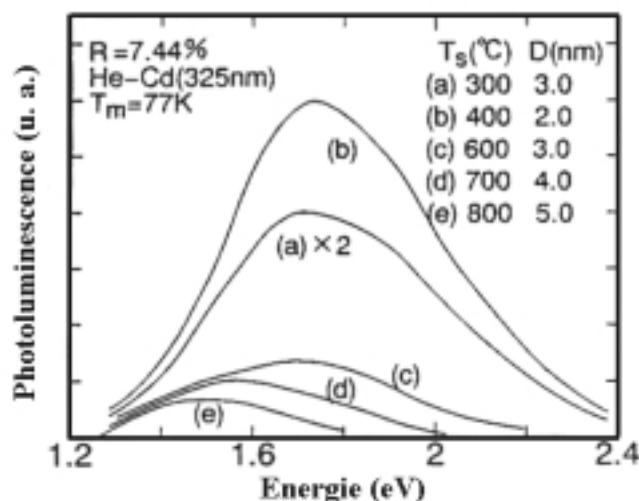


figure I-12 : Spectres de photoluminescence d'échantillons copulvérés, pour différentes températures du substrat T_s . Le rapport surfacique $R=Si/SiO_2$ est de 7,44%. La source excitatrice est un laser Hélium-Cadmium de longueur d'onde 325 nm. La température de mesure est celle de l'azote liquide. Noter la variation de la taille moyenne de grain D en fonction de T_s . (d'après [31])

Zhang et al. [32] ont procédé à des dépôts similaires mais peu riches en silicium sans chauffage intentionnel du substrat mais ont soumis leurs dépôts à des traitements thermiques sous azote à 800°C. Leurs spectres de photoluminescence reproduits à la figure I-13 ont été obtenus avec trois longueurs d'onde excitatrices différentes d'un laser UV. Il apparaît que la bande située dans le bleu est fortement réduite lorsque l'énergie de la raie excitatrice est trop

faible pour que le processus de photoluminescence puisse avoir lieu. En revanche, aucun signal de photoluminescence n'apparaît dans la partie rouge du spectre ni avant, ni après le traitement thermique. Il semble donc que le taux de silicium, la température de dépôt et la température de recuit sont des paramètres essentiels dans la nature du spectre de photoluminescence.

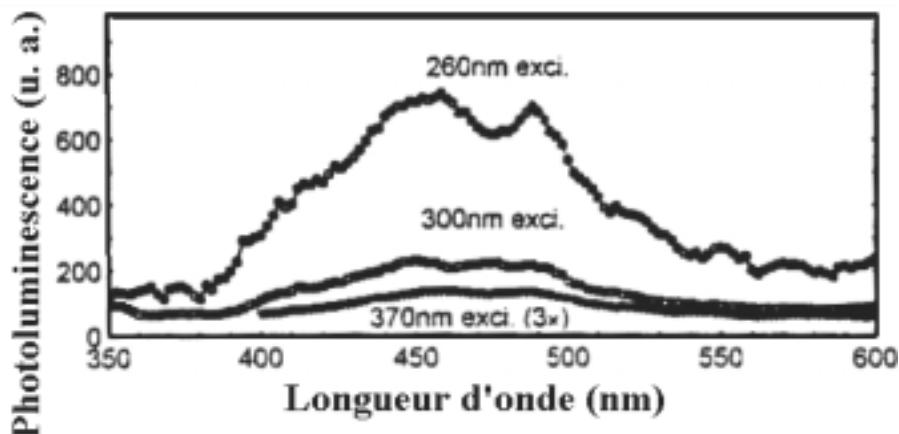


figure I-13 : Spectres de photoluminescence obtenus à partir d'un échantillon copulvérisé pour diverses excitations lumineuses. Le signal est obtenu après recuit 20 min sous azote à 800°C. (d'après [32])

Kanzawa et al. [33] ont également procédé à des dépôts par copulvérisation et ont tenu à maintenir la température du substrat inférieure à 100°C. Ils ont effectué ensuite des traitements thermiques à des températures situées entre 200 et 800 °C. La figure I-14 montre les spectres de photoluminescence et d'absorption infrarouge (en incidence normale) en fonction de la température de recuit des échantillons. On constate un déplacement systématique du pic de photoluminescence vers le rouge lorsque la température de recuit est augmentée. Cette évolution est accompagnée du déplacement du pic d'absorption infrarouge vers celui de la silice stœchiométrique pure. Kanzawa et al. n'ont pas expliqué cette éventuelle corrélation mais soulignent seulement que le déplacement du pic d'absorption infrarouge est indicatif d'une séparation de phase entre la silice et le silicium induite par le recuit. Leurs mesures de diffusion Raman confirment la formation de silicium cristallin dans les films recuits.

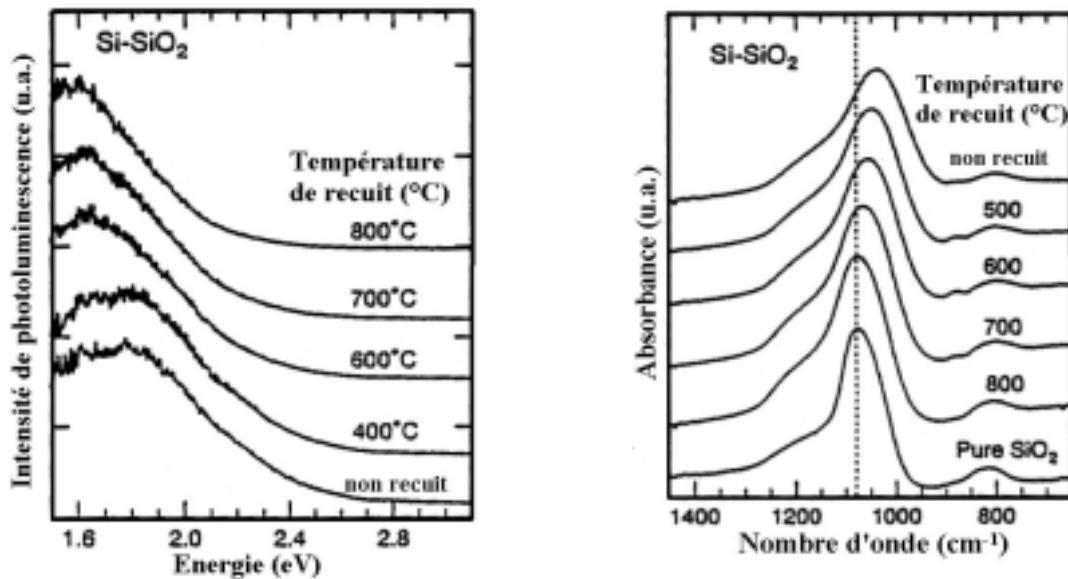


figure I-14 : Spectres de photoluminescence (à gauche) et d'absorption infrarouge en incidence normale (à droite) d'échantillons copulvérés en fonction de la température de recuit. Le rapport surfacique Si/SiO₂ est d'environ 13% (d'après [33]).

Qin et al. [34] ont élaboré des diodes électroluminescentes à partir d'échantillons obtenus par pulvérisation. Les électrodes sont déposées par évaporation d'aluminium sur la face arrière du substrat de silicium et d'or sur la face avant du film. Des traitements thermiques sous azote entre 300 et 1100°C sont appliqués aux échantillons. La figure I-15 montre des spectres d'électroluminescence obtenus pour différentes tensions de polarisation des diodes avant et après leur recuit à 800°C. Dans les deux cas, le signal d'électroluminescence est fonction croissante de la tension appliquée mais le traitement thermique des diodes a eu pour effet de déplacer le pic d'électroluminescence vers les faibles longueurs d'onde. Cet effet est contraire à celui rapporté plus haut, puisque dans ce cas le traitement thermique conduit à un déplacement dans un sens opposé à celui observé pour les échantillons de Kanzawa et al. [33]. Toutefois, l'électroluminescence et la photoluminescence peuvent avoir des origines différentes, auxquelles s'ajoute une éventuelle influence des traitements thermiques sur les électrodes.

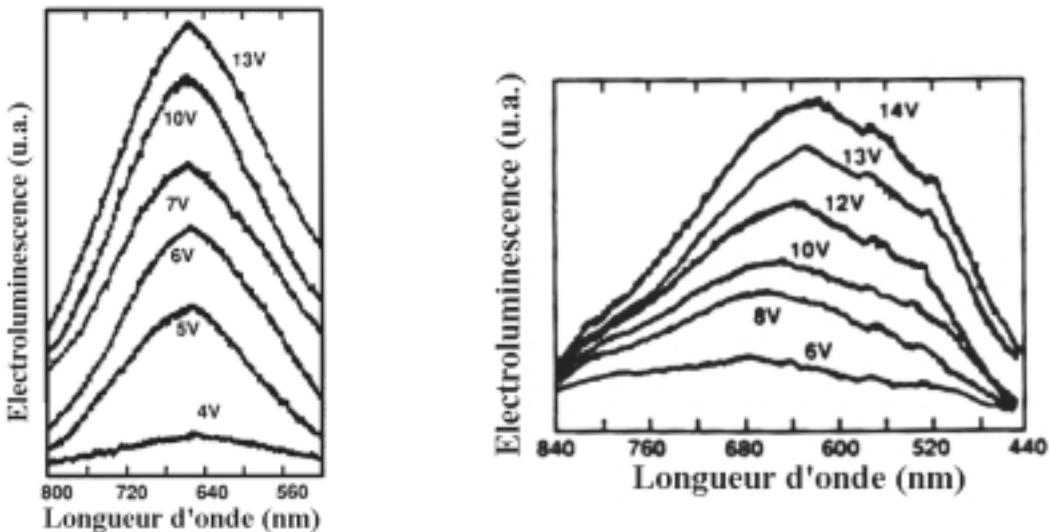


figure I-15 : Spectres d’electroluminescence de diodes fabriquées à partir de couches pulvérisées non recuites (à gauche) et recuites à 800°C sous azote durant 30 minutes (à droite). Les électrodes consistent en un contact en aluminium sur le substrat dopé p et une électrode semi-transparente en or du côté du film de silice enrichie en silicium (d’après [34]).

Ces quelques exemples mettent en évidence le rôle prépondérant des paramètres d’élaboration dans la technique de pulvérisation. Les effets séparés de ces paramètres et les divers aspects qui s’y rattachent sont loin d’être suffisamment élucidés. C’est pourquoi nous nous sommes proposés d’entreprendre dans ce travail une étude systématique des paramètres d’élaboration de ces systèmes Si/SiO₂, à savoir la température de dépôt, la température et la durée de recuit et le rapport surfacique de silicium et de silice. Outre les différentes techniques de caractérisation employées, nous avons appliqué, pour la première fois à notre connaissance, la spectroscopie ellipsométrique à ces matériaux composites suivant une procédure spécifique qui a permis d’estimer l’excès de silicium incorporé et de corrélérer étroitement cet effet à l’intensité et à la position du signal de photoluminescence . L’utilisation de la pulvérisation rf magnétron est motivée par le caractère relativement simple de la méthode, son moindre coût et évite l’emploi de gaz toxiques et/ou inflammables, sans oublier sa compatibilité avec le dépôt de grandes surfaces. Néanmoins, il convient de comparer les caractéristiques des films préparés par cette technique à celles des couches fabriquées par d’autres techniques, notamment par implantation de silicium dans la silice thermique ou par anodisation pour le poreux. Une telle démarche a été effectivement la nôtre dans ce travail, lorsque l’opportunité d’une comparaison de nos échantillons à leurs homologues implantés ou poreux s’est présentée.

3.2. Nanostructures obtenues à partir d'implantation d'ions Si⁺ dans une matrice de silice thermique

L'implantation d'ions Si⁺ dans une matrice de silice thermique est une approche qui a également attiré l'attention de beaucoup d'équipes de recherche surtout qu'elle est déjà intégrée dans les procédés industriels d'élaboration des dispositifs en microélectronique. Le développement et la production en série de composants optoélectroniques à base de nanostructures de silicium serait facilités et rendus peu onéreux.

Shimizu-Iwayama et al. [35] ont ainsi implanté des ions silicium Si⁺ dans une couche de silice thermique avec une énergie de 1 MeV. La figure I-16 montre les spectres de photoluminescence obtenus avant et après recuit réalisé sous azote pendant une heure sur des échantillons préalablement implantés avec deux doses différentes. Alors que les spectres des échantillons non recuits pointent à environ 2,0 eV, ceux des échantillons recuits présentent un maximum d'émission à plus faible énergie, vers 1,7 eV. Ceci nous rappelle les deux bandes de luminescence du silicium poreux décrites auparavant [24] et dont les origines sont distinctes du fait du comportement différent qu'elles manifestent en fonction de la température de recuit.

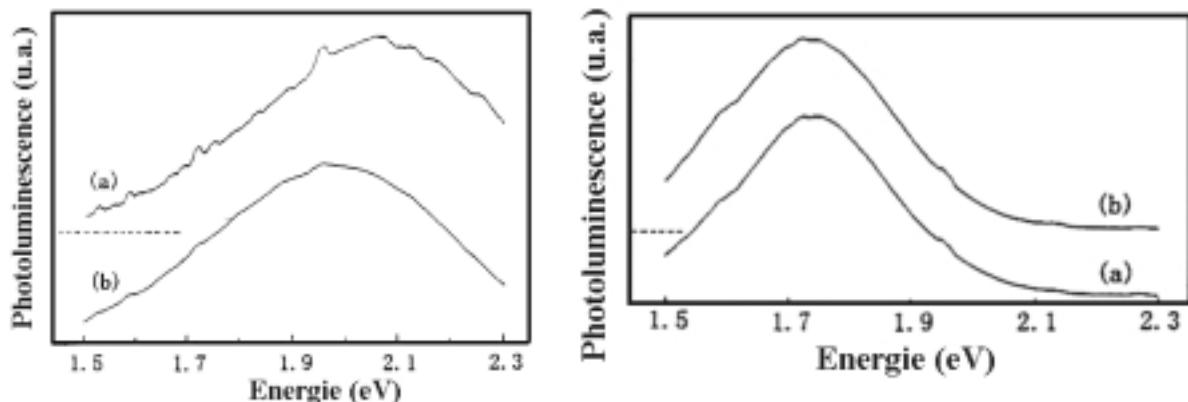


figure I-16 : Spectres de photoluminescence obtenus sur des échantillons de silice implantés avec du silicium avant (à gauche) et après recuit à 1100°C durant une heure (à droite), pour deux doses : (a) 1×10^{17} et (b) $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. L'énergie d'implantation est de 1 MeV par ion (d'après [35]).

Min et al. [36] ont élaboré des échantillons similaires mais avec une énergie d'implantation nettement moins élevée (50 keV). Après un recuit de 10 minutes à des

températures allant de 400°C à 1200°C, les échantillons ont été réimplantés à 600 eV par des ions deutérium. La figure I-17 montre les effets respectifs du traitement thermique et de l'implantation de deutérium sur les spectres de photoluminescence. Dans cette étude, les deux bandes de luminescence coexistent après recuit à 1100°C sur les échantillons implantés de deutérium. D'après les auteurs, leurs durées de vie radiative sont courtes (ns) pour la bande bleue, et longues (μ s) pour la bande rouge ; elles sont donc analogues à leurs homologues pour le silicium poreux [24], bien que les valeurs des durées de vie respectives soient sensiblement différentes. La figure montre également une diminution de la photoluminescence lorsque la dose de deutérium est augmentée, suggérant ainsi une réduction des centres radiatifs suite à l'incorporation de deutérium. Quant à l'effet du recuit, il est tout à fait analogue à celui constaté auparavant et résulte en un déplacement du maximum de photoluminescence vers les grandes longueurs d'onde.

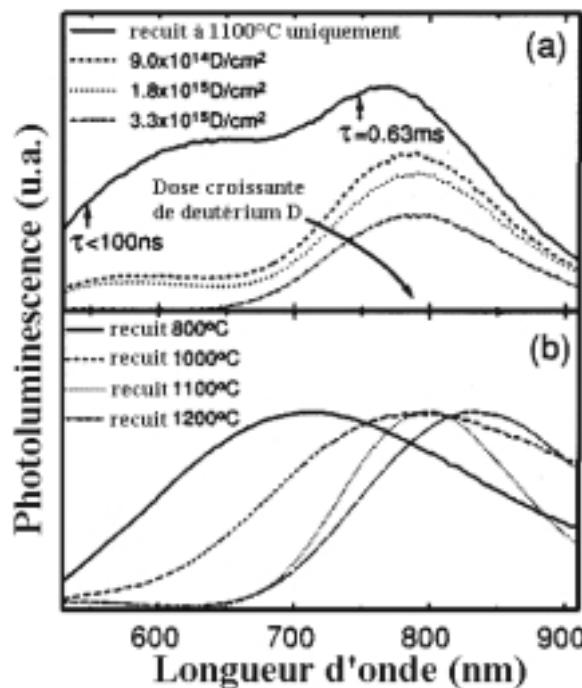


figure I-17 : Spectres de photoluminescence d'échantillons de silice implantés avec des ions silicium d'énergie 50 keV. La figure (a) montre l'effet d'une deutération par implantation, ainsi que les valeurs τ des durées de vie des deux bandes de luminescence pour un échantillon recuit à 1100°C durant une heure. La figure (b) montre les spectres obtenus après recuit à différentes températures (d'après [36]).

Komoda et al. [37] ont élaboré le même type de système par une implantation à 150 keV suivie d'un recuit sous azote à 1300°C pendant 30 minutes. Ils ont procédé ensuite à un traitement thermique sous « Forming Gas », une atmosphère spécifique constituée d'un

mélange d'azote et de quelques % d'hydrogène. La figure I-18 montre les spectres de photoluminescence en fonction de différentes températures et durées de recuit. On constate encore la coexistence de deux bandes, conjointement avec une amélioration sensible du signal de photoluminescence par ce type de recuit, qui atteint son maximum pour la plus longue des durées de recuit à 800°C. L'introduction d'hydrogène dans le film via le Forming Gas semble donc, contrairement à l'étude précédemment décrite, favoriser le signal de photoluminescence.

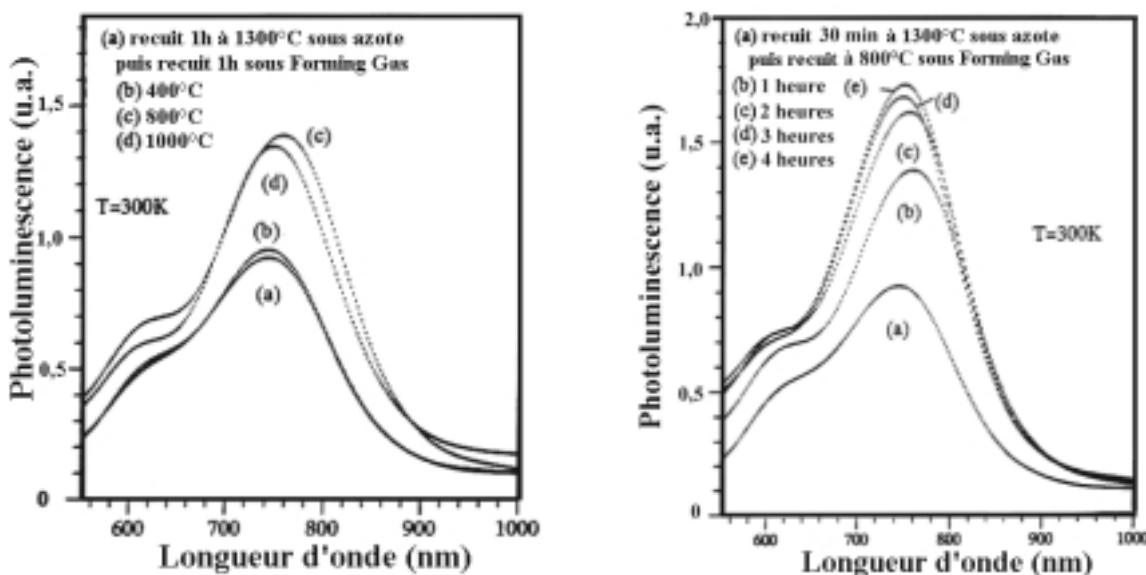


figure I-18 : Spectres de photoluminescence d'échantillons de silice implantée avec des ions silicium de 150 keV, après recuit à 1300°C sous azote, suivi d'un second recuit sous un mélange d'azote (90% vol.) et d'hydrogène (10% vol.) appelé Forming Gas, à différentes températures pendant 1 heure (à gauche) et pendant différentes durées à 800°C (à droite) (d'après [37]).

Garrido et al. [38] ont implanté du silicium dans des couches de silice thermique et des nanocristaux ont bien été observés après recuit par microscopie électronique en haute résolution (voir figure I-19). La précipitation du silicium a été corrélée à l'apparition du signal de photoluminescence émis par ces mêmes échantillons. Ce type de preuve est relativement peu fréquent étant donné le faible contraste du silicium précipité par rapport à la matrice de silice. Néanmoins, la microscopie électronique est un outil essentiel pour la corrélation du spectre de la photoluminescence à la formation et à la taille des cristallites de silicium.

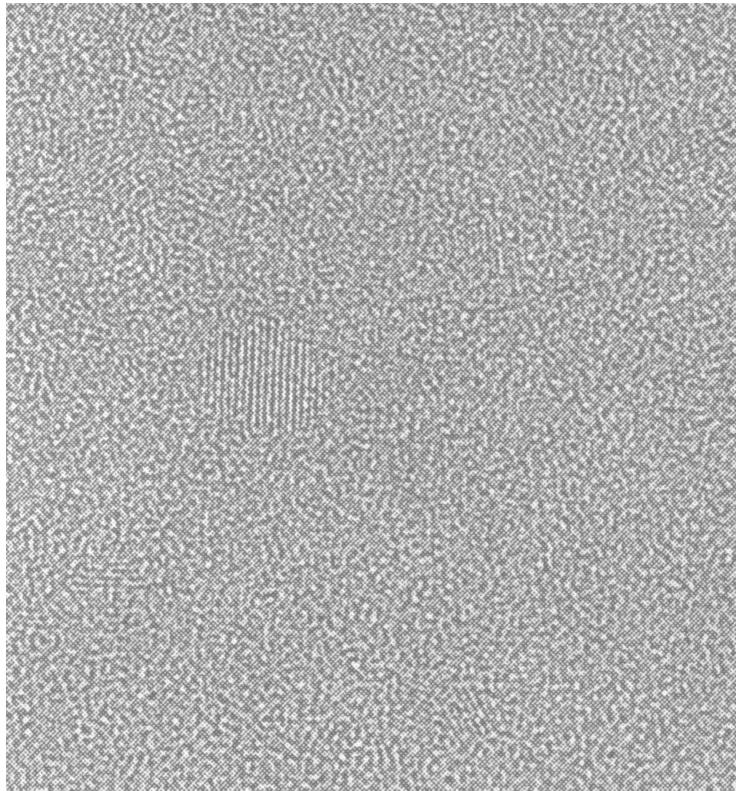


figure I-19 : Image de microscopie électronique en transmission haute résolution d'un échantillon de silice implantée avec des ions silicium à 150 keV et des ions carbone à 60 keV, après recuit à 1100°C. On observe clairement les nanocristaux de silicium (d'après [38]).

Dans les couches obtenues par implantation, on détecte systématiquement deux bandes de photoluminescence dont les propriétés sont proches de leurs homologues pour le silicium poreux, tant par leurs durées de vies radiatives que par leurs comportements en fonction de la température de recuit. Néanmoins, le rôle de l'hydrogène sur les propriétés de luminescence reste controversé, quoique les désaccords constatés pourraient avoir pour origine une dépendance des effets de l'hydrogène vis-à-vis du procédé de son incorporation.

3.3. Dépôt en phase vapeur assisté par plasma (Plasma-enhanced chemical vapor deposition : PECVD)

Du fait de son utilisation sur une grande échelle pour l'élaboration du silicium amorphe, la technique de dépôt en phase vapeur assisté par plasma (Plasma-enhanced chemical vapor deposition : PECVD) fut une des premières à être employée pour la croissance de nanocristaux de silicium. Une cristallisation partielle a été constatée dès que la dilution du gaz précurseur (silane SiH_4) par l'hydrogène dans le plasma dépasse un certain

seuil et la fraction cristalline augmente avec la pression partielle d'hydrogène. La décomposition du gaz du plasma est habituellement induite par l'application d'un champ radiofréquence (PECVD) ou encore d'un champ micro-onde (ECR-PECVD ou ECRCVD) lorsqu'on tient à augmenter la vitesse ou l'efficacité du dépôt. Les couches obtenues ont un caractère composite et consistent en des nanograins de silicium incrustés dans une matrice de silicium amorphe. Elles sont alors soumises à une oxydation, soit naturelle par exposition à l'air, soit thermique, qui tend à développer une coquille de silice autour des grains. Une variante de cette technique consiste à oxyder en cours de dépôt par le simple ajout d'oxygène au mélange SiH_4+H_2 . Nous résumons dans ce qui suit les quelques résultats obtenus avec l'une ou l'autre des approches.

Takagi et al. [39] ont réalisé un dépôt par ECRCVD avec un gaz précurseur SiH_4 mélangé à l'hydrogène et/ou à l'argon. Ces auteurs ont pu varier la taille moyenne des nanocristaux de silicium de 2,5 à 14 nm par la modification du flux de silane dans l'enceinte. L'oxydation des nanocristaux par exposition prolongée à l'atmosphère a été mise en évidence par absorption infrarouge et s'est trouvée accompagnée de l'apparition d'un signal de photoluminescence. Par ailleurs, les observations en microscopie électronique montrent que la position du pic de photoluminescence est fonction de l'inverse du carré du rayon moyen des nanocristaux.

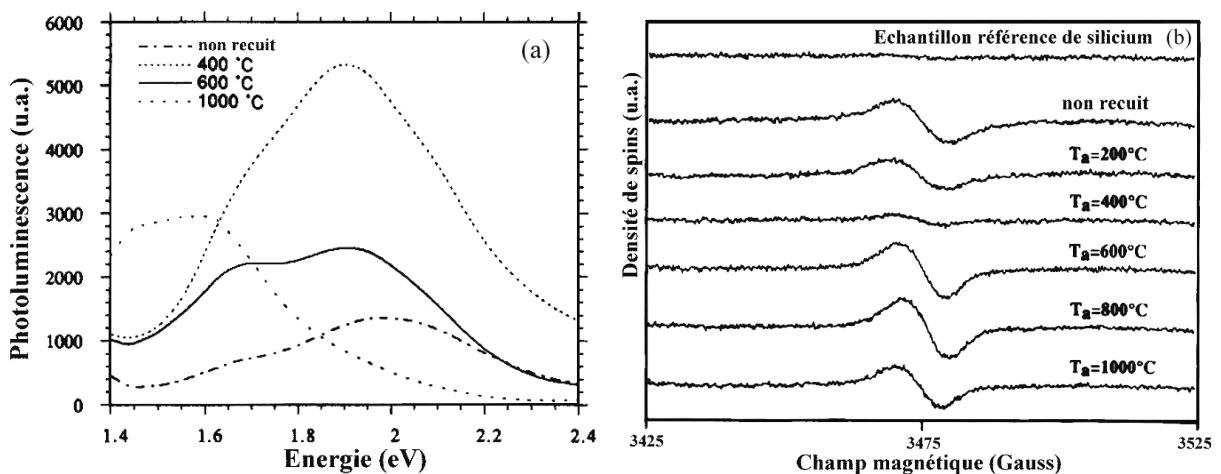


figure I-20 : Spectres de photoluminescence (a) et de résonance de spin (b) d'échantillons de silicium nanocristallin oxydé obtenu par dépôt en phase vapeur assisté par plasma, et recuit aux températures indiquées. On constate que le maximum de photoluminescence correspond au minimum de densité de spins correspondant aux défauts P_b (d'après [40])

Kenyon et al. [40] ont associé pour leurs dépôts le silane SiH_4 à l'oxyde d'azote N_2O dans le but d'oxyder leurs échantillons au cours du dépôt, et non ultérieurement sous atmosphère. Les échantillons sont ensuite étudiés après recuit sous argon à des températures situées entre 200 et 1000°C. La figure I-20-(a) montre que le pic de photoluminescence existe avant le recuit préconisé, mais son intensité est maximale après un recuit à une température de 400°C. Ceci est à comparer aux spectres de résonance de spin électronique présentés dans la figure I-20-(b) qui montrent un minimum de centres paramagnétiques dans le film recuit à 400°C. Les auteurs associent ces centres paramagnétiques à des défauts de type liaison pendante, appelés défauts P_b , et qui sont vraisemblablement des centres de recombinaison non radiative.

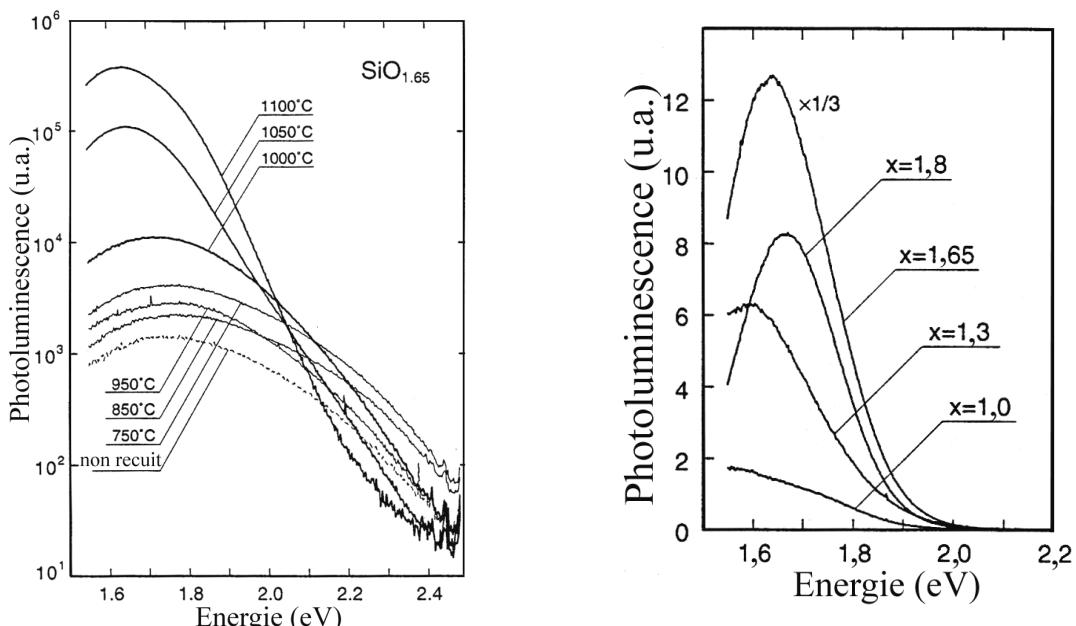


figure I-21: Spectres de photoluminescence d'échantillons de silice enrichie en silicium obtenus par décharge luminescente radiofréquence d'un mélange gazeux de silane et d'oxygène. La partie gauche montre l'évolution avec la température de recuit à enrichissement fixe ; la partie droite montre l'évolution avec l'enrichissement x en silicium, pour une température de recuit de 1100°C (d'après [42]).

Inokuma et al. [42] ont élaboré des échantillons de silice enrichie en silicium à partir d'un gaz de plasma constitué d'un mélange de silane SiH_4 et d'oxygène O_2 . Les films obtenus sont de type SiO_x avec un $x < 2$ et modulable par la variation de la pression partielle d'oxygène. Le silicium en excès est précipité sous forme de nanocristaux par un recuit à 1100°C sous azote, entraînant ainsi l'apparition d'un signal de photoluminescence. La figure I-21 montre la dépendance de la photoluminescence en fonction de la température de recuit et

du taux d'enrichissement en silicium : il apparaît clairement qu'un recuit à haute température favorise l'émission lumineuse et déplace son maximum vers l'infrarouge. Par ailleurs, l'intensité de photoluminescence est apparemment maximale pour les échantillons recuits à 1100°C et ayant un x égal à 1,65. Il est intéressant de constater que l'intensité lumineuse émise par des échantillons de silice enrichie en silicium n'est pas une fonction monotone de l'excès de silicium.

3.4. Nanostructures préparées par diverses autres techniques.

En plus des trois techniques exposées précédemment et qui peuvent avoir un certain impact sur le plan des applications technologiques, des recherches non négligeables ont été menées sur des spécimens élaborés par des méthodes diverses et dont les résultats seront succinctement rapportés dans ce qui suit.

3.4.1. Pyrolyse laser de silane SiH₄ suivie d'une oxydation

La technique de pyrolyse laser employée par Kanemitsu et al. [43], puis par Borsella et al. [44] et Ehbrecht et al. [45], consiste à décomposer un gaz précurseur, le silane SiH₄, par un laser pulsé Nd³⁺:YAG (200 mJ par pulsation à 1,06 μm, 10 ns par pulsation) [43] ou un laser CO₂ [44, 45]. La taille moyenne des nanopoudres de silicium cristallisé obtenues peut dépendre de la pression du silane dans l'enceinte de décomposition. La couche de silice se forme après oxydation des nanocristaux à l'air [43] ou suite à un recuit [44]. Kanemitsu et al. soulignent l'absence de photoluminescence avant oxydation mais rapporte son apparition vers 1,7 eV après oxydation. Ces observations sont respectivement similaires à celles rapportées pour le silicium poreux, en ce qui concerne l'effet de l'oxydation (cf. oxydation chimique [5] et oxydation thermique [19] du silicium poreux, chapitre 2.2.). Le système obtenu par pyrolyse laser consiste en un agglomérat de poudres ou grains oxydés de silicium. Cette structure rappelle le silicium poreux mais renferme des cristaux nanométriques dans les trois dimensions, en contraste avec les filaments du poreux dont la longueur peut être considérée comme macroscopique.

3.4.2. Ablation laser d'un barreau de silicium suivie d'une oxydation.

Ce procédé, employé par Yoshida et al. [44], consiste à arracher des atomes de silicium de la surface d'un barreau sous l'effet d'une irradiation par un laser excimère pulsé. Les atomes éjectés sont alors collectés sur un substrat et la couche obtenue est soumise à un recuit sous azote à 800°C. Le dépôt ultérieur d'électrodes de platine sur chaque côté de l'échantillon a permis à Yoshida et al. d'obtenir des diodes électroluminescentes dont le schéma est reproduit sur la figure I-22. Les auteurs ne soulèvent pas la question du rôle de l'oxydation mais observent seulement une variation de l'intensité de l'électroluminescence comme la puissance 3,5 de la densité de courant traversant la diode. Notons également que les spectres d'électroluminescence sont sensiblement différents de ceux de la photoluminescence, suggérant des origines différentes pour les deux types d'émission.

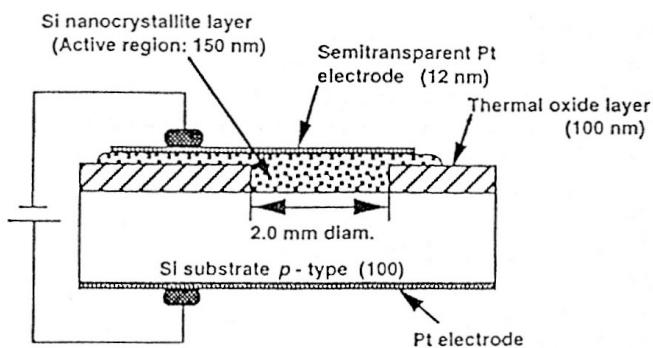


figure I-22 : Représentation schématique d'une diode électroluminescente élaborée à partir d'une couche de nanocristaux de silicium obtenus par ablation laser d'un barreau de silicium (d'après [44]).

3.4.3. Implantation d'ions oxygène en cours d'épitaxie de silicium

Le procédé de croissance épitaxiale par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy M.B.E.) de silicium a été utilisé par Ishikawa et al. [47]. Ces derniers ont ensuite implanté une dose de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ d'ions oxygène avec une énergie de 25 keV avant de soumettre l'ensemble à un recuit à 1280°C pendant deux heures. Malgré une croissance texturée des nanocristaux de silicium autorisée par cette technique, le signal de photoluminescence est resté faible, vraisemblablement à cause d'une taille moyenne (de l'ordre de 30 nm) des nanocristaux relativement élevée.

3.4.4. Évaporation de silicium suivie d'une oxydation thermique

Dinh et al. [48] ont élaboré des nanocristaux de silicium par évaporation à l'aide d'une résistance chauffante. Le spectromètre de photoluminescence est en piquage direct sur l'enceinte de dépôt, permettant des mesures sur les échantillons soustraits au contact de l'air. Il est alors très intéressant de constater que les échantillons bruts de dépôt n'émettent aucun signal mais une photoluminescence est détectée après un recuit à 800°C sous oxygène. Le signal reste cependant très faible.

3.4.5. Évaporation de monoxyde de silicium

Rinnert et al. [49] ont élaboré des films de silice enrichie en silicium en évaporant du monoxyde de silicium à l'aide d'une résistance en tantale. Le substrat est maintenu à 100°C durant le dépôt et les échantillons sont par la suite recuits entre 350 et 950°C. Cette technique a permis aux auteurs d'observer une raie de photoluminescence dans le rouge, suffisamment intense pour être visible à l'œil nu. En revanche, les observations de microscopie électronique en transmission n'ont pas mis en évidence la formation de nanocristaux de silicium, conduisant les auteurs à suggérer la présence d'amas de silicium amorphe.

3.4.6. Broyage mécanique de silicium et de silice

Shen et al. [50] ont broyé séparément des poudres de silicium et de silice, en vue d'obtenir des grains ultrafins. Ils ont alors détecté un signal de photoluminescence vers 1,5 eV identique dans chaque type de poudre (Si ou SiO₂). Des mesures de spectroscopie de photoélectrons X ont révélé la présence d'oxygène dans les deux cas. Il est important de noter que la taille moyenne des grains de la poudre de silicium est de l'ordre de 500 nm, alors que celle de la poudre de silice ne dépasse guère les 14 nm. Cette taille moyenne reste très élevée pour le silicium pour lequel une taille moyenne de nanocristaux inférieure à 5 nm ont été obtenus par la plupart des autres méthodes d'élaboration. Ces résultats singuliers ont conduit les auteurs à préférer une origine de leur émission par la présence de défauts radiatifs plutôt qu'un effet de taille quantique.

3.5. Conclusion

Les nombreuses techniques employées ont toutes permis l'obtention de systèmes similaires constitués de nanograins de silicium entourés d'une couche de silice et présentant des propriétés de photoluminescence comparables. Certaines d'entre elles, telles que la pulvérisation magnétron, l'implantation et la PECVD, présentent l'avantage d'être déjà présentes dans l'industrie de la microélectronique, d'où une potentialité de développement et de production assez rapides. Le rôle majeur joué par les conditions de fabrication tourne autour d'un possible contrôle de la distribution en taille et en densité de nanocristaux de silicium et de la qualité de la couche ou de la matrice d'oxyde qui les entoure. La corrélation entre l'enrichissement en silicium et l'évolution du spectre de photoluminescence semble bien établie mais les rôles spécifiques de la taille, des états d'interface et autres origines ne sont pas encore suffisamment élucidés. Pour faire la part de chacun d'eux, nous allons décrire dans le prochain chapitre les principaux modèles développés pour rendre compte des propriétés de photoluminescence des nanostructures de silicium.

Références du chapitre 1

1. L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990)
2. S. M. Sze, dans Physics of Semiconductor Devices, édité par John Wiley and Sons (1981)
3. Documentation en ligne de Micron Metals Inc., <http://www.micronmetals.com> (1999)
4. A. Uhlir, Bell Syst. Tech. J. **35**, 333 (1956)
5. J.C. Vial, A. Bsieby, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain et R.M. Macfarlane, Phys. Rev. **B 45**, 14171 (1992)
6. A. G. Cullis, L. T. Canham et P. D. J. Calcott, J. Appl. Phys. **82**, 909 (1997)
7. P. Allongue, C. H. de Villeneuve, L. Pinsard et M. C. Bernard, Appl. Phys. Lett. **67**, 941 (1995)
8. K. Barla, G. Bomchil, R. Hérino, J.C. Pfister et J. Baruchel, J. Cryst. Growth **68**, 721 (1984)
9. L. T. Canham et A. J. Groszek, J. Appl. Phys. **72**, 1558 (1992)
10. L. Tsybeskov et P. M. Fauchet, Appl. Phys. Lett. **64**, 1983 (1994)
11. O. Teschke, F. Galembeck, M.C. Gonçalves et C.U. Davanzo, Appl. Phys. Lett. **64**, 3590 (1994)
12. H. Ono, H. Gomyu, H. Morisalci, S. Nozaki, Y. Shou, M. Shimazaki, M. Iwaze et T. Izumi, J. Electrochem. Soc. **140**, L180 (1993)
13. H. Koyama et N. Koshida, J. Appl. Phys. **74**, 6365 (1993)
14. C. Lévy-Clément, A. Lagoubi et M. Tomkiewicz, J. Electrochem. Soc. **141**, 958 (1994)
15. M. T. Kelly, J. K. M. Chun et B. Bocarsly, Appl. Phys. Lett. **64**, 1693 (1994)
16. S. Shih, K. H. Jung, R. Z. Qian et D. L. Kwong, Appl. Phys. Lett. **62**, 467 (1993)
17. D. Rüter et W. Bauhofer, J. Luminesc. **57**, 19 (1993)
18. G. G. Qin, H. Z. Song, B. R. Zhang, J. Lin, J. Q. Duan et G. Q. Yao, Phys. Rev. **B 54**, 2548 (1996)
19. A. J. Kontkiewicz, A. M. Kontkiewicz, J. Siejka, S. Sen, G. Nowak, A. M. Hoff, P. Sakthivel, K. Ahmed, P. Mukherjee, S. Watanachchi et J. Lagowski, Appl. Phys. Lett. **65**, 1436, (1994)
20. H. J. Lee, Y. H. Seo, D. H. Oh, K. S. Nahm, Y. B. Hahn, I. C. Jeon, E. K. Suh, Y. H. Lee et H. J. Lee, J. Appl. Phys. **75**, 8060 (1994)
21. N. Rigakis, J. Hilliard, L. Abu Hassan, J. M. Hetrick, D. Andsager et M. H. Nayfeh, J. Appl. Phys. **81**, 440 (1997)

22. S. H. Zaidi, A. Chu et S. R. J. Brueck, *J. Appl. Phys.* **80**, 6997 (1996)
23. D. R. Tallant, M. J. Kelly, T. R. Guilinger et R. L. Simpson, *J. Appl. Phys.* **80**, 7009 (1996)
24. P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane et D. Brumhead, *J. Phys. : Condens. Matter* **5**, L91 (1993)
25. V. Petrova-Koch, T. Muschik, D. I. Kovalev, F. Koch et V. Lehmann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* **283**, 179 (1993)
26. N. Koshida et H. Koyama, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 347 (1992)
27. P. Steiner, F. Kolowski, H. Sandmaier et W. Lang, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* **283**, 343 (1993)
28. W. Lang, P. Steiner et F. Kozlowski, *J. Luminesc.* **57**, 341 (1993)
29. Voir Material Research Society Bulletin **23**, numéro 4 (avril 1998), entièrement consacré aux nanostructures de silicium.
30. D. J. DiMaria, J. R. Kirtley, E. J. Pakulis, D. W. Dong, T. S. Kuan, F. L. Pesavento, T. N. Theis et J. A. Cutro, *J. Appl. Phys.* **56**, 401 (1984)
31. K. Kohno, Y. Osaka, F. Toyomura et H. Katayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 6616 (1994)
32. Q. Zhang, S. C. Bayliss et D. A. Hutt, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1977 (1995)
33. Y. Kanzawa, S. Hayashi et K. Yamamoto, *J. Phys. : Condens. Matter* **8**, 4823 (1996)
34. G. G. Qin, A. P. Lin, B. R. Zhang, B. Li, *J. Appl. Phys.* **78**, 2006 (1995)
35. T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita et N. Itoh, *J. Appl. Phys.* **75**, 7779 (1994)
36. K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. Atwater, M. L. Brongersma et A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2033 (1996)
37. T. Komoda, J. P. Kelly, R. M. Gwilliam, P. L. F. Hemment et B. J. Sealy, *Nuclear. Instr. Meth. B* **112**, 219 (1996)
38. B. Garrido, M. López, S. Ferré, A. Romano-Rodríguez, A. Pérez-Rodríguez, P. Ruterana et J. R. Morante, *Nuclear. Instr. Meth. B* **120**, 101 (1996)
39. H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki et T. Nakagiri, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2379 (1990)
40. A. J. Kenyon, P. F. Trwoga et C. W. Pitt, *J. Appl. Phys.* **79**, 9291 (1996)
41. Y. Kanemitsu, S. Okamoto, M. Otobe et S. Oda, *Phys. Rev. B* **55**, R7375 (1997)
42. T. Inokuma, Y. Wakayama, T/ Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata et S. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **83**, 2228 (1998)
43. Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi et K. Takeda, *Phys. Rev. B* **48**, 4883 (1993)

44. E. Borsella, S. Botti, M. Cremona, S. Martelli, R.M. Montereali, A. Nesterenko, J. Mater. Sci. Lett. **16**, 221 (1997)
45. M. Ehbrecht, B. Kohn, F. Huisken, M.A. Laguna et V. Paillard, Phys. Rev. **B 56**, 6958 (1997)
46. T. Yoshida, Y. Yamada et T. Orii, J. Appl. Phys. **83**, 5427 (1998)
47. Y. Ishikawa, N. Shibata et S. Fukatsu, Appl. Phys. Lett. **68**, 2249 (1996)
48. L. N. Dinh, L. L. Chase, M. Balooch, W. J. Siekhaus et F. Wooten, Phys. Rev. **B 54**, 5029 (1996)
49. H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal et A. Burneau, Appl. Phys. Lett. **72**, 3157 (1998)
50. T. D. Shen, I. Shmagin, C. C. Koch, R. M. Kolbas, Y. Fahmy, L. Bergman, R. J. Nemanich, M. T. McClure, Z. Sitar et M. X. Quan, Phys. Rev. **B 55**, 7615 (1997)

Chapitre 2

**Les modèles d'interprétation de l'émission visible
des nanostructures de silicium**

Chapitre 2 : Les modèles d'interprétation de l'émission visible des nanostructures de silicium

Au chapitre 1, nous nous sommes attachés à rendre compte des principales observations relatives au comportement de la photoluminescence mesurée à 300K émise par les nanostructures de silicium. Qu'elles soient imbriquées dans un tissu poreux ou dispersées dans une matrice isolante et transparente comme la silice, le spectre de photoluminescence de ces nanostructures se situe dans le domaine visible, principalement dans le rouge, avec quelques raies spécifiques situées à plus haute énergie. Ces résultats contrastent radicalement avec les propriétés photoluminescentes du silicium massif qui, d'une part, n'émet que dans l'infrarouge en raison de la largeur de sa bande interdite, et d'autre part, possède une efficacité de photoluminescence 10^5 fois plus faible que celle observée pour le silicium nanométrique. Dans ce chapitre, nous rappellerons dans un premier temps l'origine des faibles émissions du silicium massif puis nous décrirons les principaux modèles théoriques proposés dans la littérature pour l'interprétation des émissions dans le visible du silicium nanostructuré.

1. Origine de la faible émission du silicium massif

En dépit des excellentes propriétés électroniques du silicium massif, sa structure de bandes électroniques est responsable en revanche du piètre rendement de recombinaison radiative de ses porteurs, comparé à celui qui prévaut pour les quelques composés III-V utilisés en optoélectronique. En effet, dans le silicium, le maximum de la bande de valence est situé au point Γ de la zone de Brillouin alors que le minimum de la bande de conduction est dans la direction Δ , à proximité du point X [figure II-1 (a)]. Par contre, pour l'arsénure de gallium, par exemple, les extrema des deux bandes de conduction et de valence sont tous deux situés au point Γ [figure II-1 (b)]. Cette différence conduit à deux mécanismes différents pour la recombinaison radiative des porteurs de charge une fois thermalisés et dirigés vers les extrema de bandes. La figure II-1 (b) montre que l'électron au bas de la bande de conduction et le trou du haut de la bande de valence peuvent se recombiner directement dans l'arsénure de gallium, conduisant à l'émission d'un photon d'énergie égale à la largeur de la bande interdite, conformément à la loi de conservation de l'énergie. Dans cette recombinaison

directe la loi de la conservation de la quantité de mouvement (vecteur d'onde) reste vérifiée puisque le photon émis n'emporte qu'une quantité de mouvement négligeable à l'échelle de la zone de Brillouin.

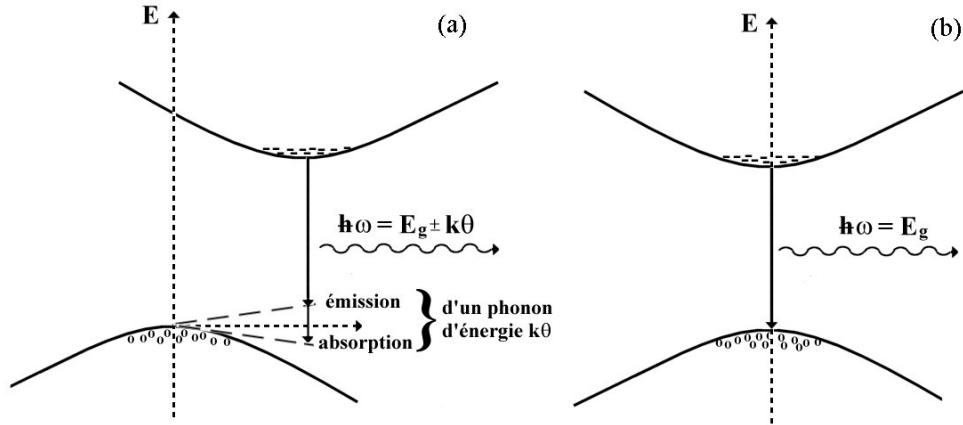


figure II-1 : Mécanismes de recombinaison radiative dans les semi-conducteurs à structure de bande indirecte (a) ou directe (b).

S'agissant du silicium, la figure II-1 (a) montre que les électrons et les trous situés aux extréma des bandes n'ont pas la même quantité de mouvement. Pour satisfaire la loi de conservation de la quantité de mouvement lors de leur recombinaison, un phonon d'énergie $k\theta$ doit nécessairement intervenir. L'absorption ou l'émission de ce phonon rend le processus de recombinaison indirect puisqu'il nécessite l'interaction de trois corps (électron, trou, phonon); ce processus est de second ordre, donc beaucoup moins probable que le processus direct à deux corps dans l'arsénure de gallium, lequel est du premier ordre. Ceci explique la grande différence dans le rendement de recombinaison radiative entre les semi-conducteurs à structure de bandes dite indirecte (Si, Ge,...) et les semi-conducteurs à structure de bande dite directe (GaAs, InP, GaN...).

2. Modèles sur l'origine des émissions visibles du nanosilicium

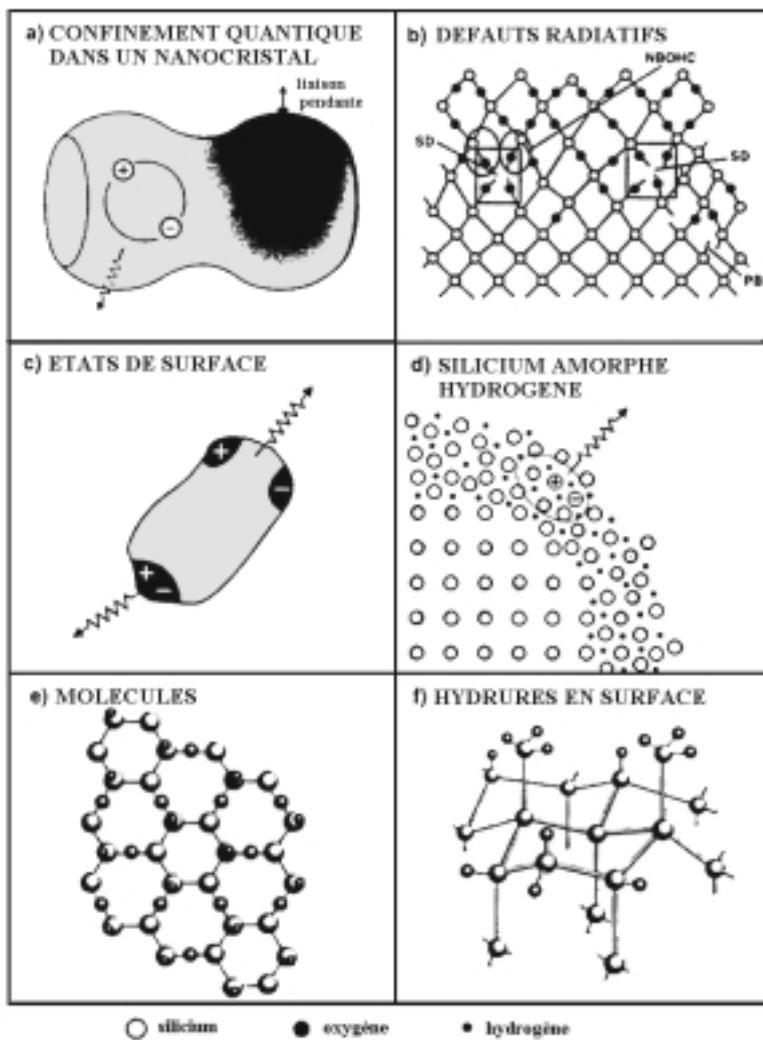


figure II-2 : Les six modèles proposés pour expliquer les propriétés de luminescence du silicium sous forme nanométrique (d'après [1]).

Les propriétés luminescentes du silicium nanométrique ont suscité un large intérêt qui a conduit bon nombre de théoriciens et d'expérimentateurs à élaborer des modèles d'interprétation dont la diversité reflète les résultats variés obtenus par les différentes équipes de recherche. Brièvement, le spectre de photoluminescence intense du silicium nanométrique possède une ou deux bandes (rouge et/ou bleue) dont le comportement apparaît tributaire de la méthode de fabrication et des traitements auxquels sont soumis les échantillons après leur élaboration. Plus d'un mécanisme semble donc régir le phénomène de l'émission dans le visible du silicium nanostructuré qui, de surcroît, s'est manifesté selon les auteurs dans la phase cristalline ou amorphe. Certains autres auteurs, peu nombreux, l'ont imaginé appartenir

à une configuration de type moléculaire. Six modèles explicatifs différents, rapportés dans la littérature ont été récemment recensés par Cullis et al. [1] qui les commentent et les schématisent comme sur la figure II-2. Dans ce qui suit, nous nous attarderons sur ceux d'entre eux ayant réussi à rendre compte du plus grand nombre de résultats et nous nous contenterons d'un bref rappel des autres modèles.

2.1. Le confinement quantique des porteurs

Le confinement quantique des porteurs de charge à l'intérieur des nanograins de silicium a été le principal argument avancé par le précurseur de ces recherches, L.T. Canham [2]. Dans son travail pionnier sur le silicium poreux obtenu par anodisation, les porteurs de charge créés par absorption des photons émis par un laser peuvent être confinés au sein des filaments de silicium. La section nanométrique de ces filaments impliquerait, selon Canham, un confinement des porteurs photogénérés dans le plan de la section, appelé ultérieurement confinement 1D, qui élargirait la bande interdite du silicium jusqu'au domaine du visible. Un tel élargissement induit par la réduction drastique de la taille a été également observé dans les semi-conducteurs III-V et II-VI à structure de bande directe [3], l'explication d'alors s'appuyait sur le confinement quantique des porteurs. En plus de son observation originale, l'interprétation de Canham était la première tentative d'application du confinement quantique à un semi-conducteur à gap indirect comme le silicium.

Ce concept a ensuite été généralisé à d'autres configurations du silicium nanostructuré : les grains nanométriques de silicium incrustés dans une matrice isolante sont appelés points quantiques (quantum dots) et sont le siège d'un confinement 0D, par opposition au confinement 1D des « filaments quantiques » du silicium poreux. Quant aux sous-couches de silicium d'épaisseur nanométrique, prises en sandwich entre deux sous-couches de silice d'un superréseau Si/SiO₂, elles sont le siège d'un confinement 2D.

2.1.1.Une première approche

Le principe du confinement quantique est lié à l'existence d'un rayon de Bohr excitonique bien supérieur à la (ou les) dimension(s) du système qui les renferme. Dans le silicium, ce rayon étant de 5 nm environ, toute réduction de la taille du cristal jusqu'à une valeur comparable ou inférieure résulte en un confinement de l'exciton qui voit son énergie de liaison se modifier. Pour en rendre compte, l'approche la plus simple consiste à assimiler le nanograin à un puits de potentiel sphérique qui reflète une forme possible des cristallites. La barrière de potentiel est assurée par la silice environnante dont la bande interdite voisine de 8,8 eV est très supérieure à celle du silicium.

La largeur de bande interdite dans le grain est donnée par :

$$\text{puits sphérique: } E_{\text{gap}} = E_{\text{gap},0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right),$$

où $E_{\text{gap},0}$ est la largeur de bande interdite pour le silicium massif monocristallin,

R est le rayon du puits de potentiel sphérique,

m_e^* et m_h^* sont respectivement les masses effectives de l'électron et du trou.

Cette expression simple montre que la largeur de la bande interdite croît comme l'inverse du carré du rayon du cristallite. Lorsque la taille du cristallite diminue et atteint quelques nanomètres, l'élargissement de la bande interdite est tel que sa largeur commence par correspondre au domaine visible du spectre. Les résultats expérimentaux confirment la détection d'une émission visible et nombre d'entre eux rendent compte de l'effet de taille escompté (confinement quantique) via le déplacement vers le bleu des raies lorsque la (ou les) dimension(s) du silicium nanostructuré est davantage réduite. Bien évidemment, ce modèle simple ne peut décrire un système réel qui fait intervenir des interactions multiples et variées.

2.1.2. Le modèle de Brus

Des calculs théoriques plus réalistes tenant compte, par exemple, de l'interaction entre l'électron et le trou ont été auparavant effectués par L. Brus [4, 5] pour des systèmes constitués de particules colloïdales semi-conductrices en suspension dans de l'eau jouant le

rôle de diélectrique. En adaptant son modèle aux systèmes de grains nanométriques dispersés dans une matrice diélectrique et transparente comme la silice, Brus arrive à l'expression suivante de l'énergie du premier état de l'exciton:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon_2 R} + \frac{e^2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{r}{R} \right)^{2n}$$

où R est le rayon du cristallite supposé sphérique (confinement 0D),
 m_e^*, m_h^* sont respectivement les masses effectives de l'électron et du trou,
 ϵ_2 est la constante de permittivité diélectrique du semi-conducteur,
 $\alpha_n = \frac{(\epsilon - 1)(n + 1)}{[\epsilon_2(\epsilon_n + n + 1)]}$ avec $\epsilon = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$ et ϵ_1 la permittivité du diélectrique ($\epsilon_2 > \epsilon_1$),

et r est la distance moyenne entre l'électron et le trou.

Le premier terme de l'expression ci-dessus représente l'énergie cinétique de l'exciton confiné à l'intérieur du puits de potentiel sphérique de rayon R . Le deuxième terme traduit l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou alors que le troisième résulte de l'écrantage de cette interaction coulombienne directe. Le terme d'écrantage est moyenné sur les voisins d'ordre n avec une fonction d'onde $\varphi_1(r)$ décrivant le premier état d'énergie de l'électron seul dans le puits de potentiel. Cette moyenne représente la perte d'énergie de solvation qui est d'autant plus importante que R est petit, c'est-à-dire lorsque le volume du matériau à permittivité électrique ϵ_2 devient de plus en plus réduit.

Brus a déduit chacun des termes mentionnés ci-dessus pour différents rayons de cristallites et ses résultats reportés par la figure II-3 indiquent clairement une croissance systématique de l'énergie du premier niveau électronique lorsque le diamètre des cristallites est diminué. Ces calculs n'ont pas été effectués sur des semi-conducteurs à structure de bande indirecte tel que le silicium puisque les propriétés optiques exceptionnelles de ces nanograins n'étaient pas encore connues avant le travail de Canham en 1990. Mais deux ans plus tard, Rama Krishna et Friesner [6] ont employé l'approche de Brus pour la détermination du premier niveau d'énergie de l'exciton dans un nanocristal sphérique de silicium. Les résultats reportés sur la figure II-4 indiquent une augmentation de l'énergie du premier état de l'exciton lorsque le rayon du cristallite diminue, d'où un déplacement du spectre de photoluminescence vers le visible. En revanche, ces calculs montrent aussi que la structure de bandes reste indirecte et donc ne peuvent pas expliquer l'énorme accroissement du rendement quantique.

De plus, ces calculs ne font apparaître l'effet de taille quantique que dans des cristallites de rayon inférieur à 2 nm, ce qui est une valeur faible, comparée aux résultats expérimentaux qui montrent un effet de confinement quantique dans des cristaux de taille moyenne bien supérieure (de l'ordre de 5 nm dans les échantillons de Van Buuren et al. [7])

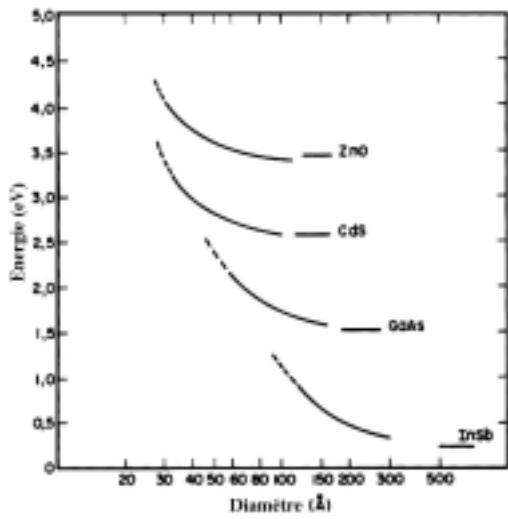


figure II-3 : Variation de l'énergie du premier état électronique excité pour quelques matériaux à structures de bandes directes, en fonction de la taille de l'inclusion sphérique considérée (d'après les calculs de Brus [5]).

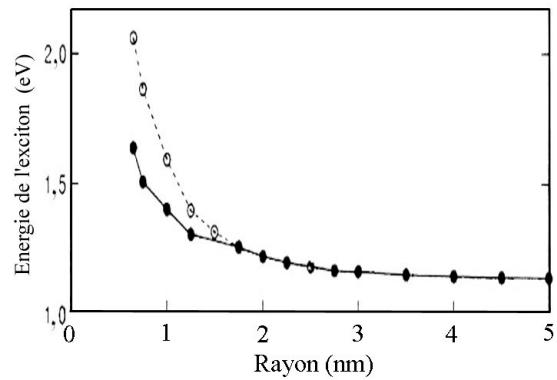


figure II-4 : Détermination de l'énergie de la transition radiative indirecte dans le silicium, en fonction du rayon du cristallite dans lequel l'exciton est confiné (méthode de Brus appliquée par Rama Krishna et Friesner [6] sur le silicium). Les symboles pleins indiquent que les calculs tiennent compte de la contraction du paramètre réticulaire, alors qu'elle est négligée pour les courbes représentées avec les symboles vides.

2.1.3. Utilisation des méthodes de calculs itératifs.

Pour les semi-conducteurs à structure de bande indirecte (essentiellement Si et Ge), les effets du confinement quantique ont été décrits à l'aide de procédés de calculs dits itératifs provenant principalement de deux approches différentes. La première est qualifiée de semi-empirique car elle ne procède pas de justification physique : il s'agit des méthodes de liaisons fortes [8, 9] et de pseudo-potentiels [11] qui s'appuient sur un potentiel dont les paramètres sont ajustés aux observations. Par contre, l'approche dite *ab initio* [13, 14] consiste à résoudre l'équation de Schrödinger d'un système suffisamment grand et à configuration similaire qui nécessite la mise en œuvre de moyens numériques importants qui ne sont devenus disponibles que très récemment.

2.1.3.1. Les méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques ont été mises en œuvre pour déterminer les densités d'états électroniques dans les cristallites de silicium. Les travaux de Ren et Dow [8] dont les calculs sont basés sur la méthode des liaisons fortes ont porté sur la détermination des densités d'états pour des boîtes allant jusqu'à 3109 atomes de Si, avec saturation des atomes de la périphérie par de l'hydrogène. La figure II-5 montre l'évolution du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction en fonction du diamètre du cristallite, confirmant ainsi les effets de la faible dimensionnalité sur la largeur de la bande interdite. Notons néanmoins l'absence de toute comparaison avec des données expérimentales.

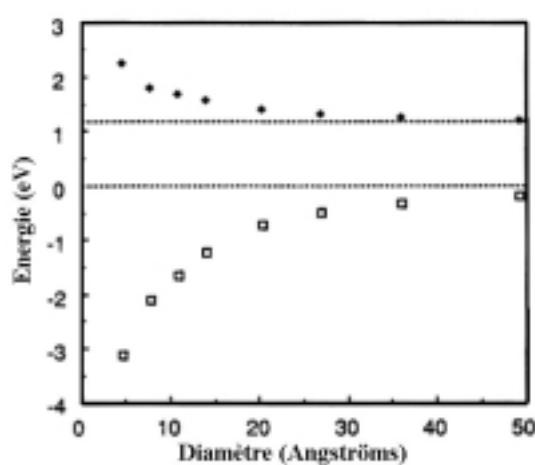


figure II-5 : Variation des extrêmes des bandes de valence et de conduction en fonction du diamètre des cristallites de silicium, calculée par la méthode des liaisons fortes (d'après [6]).

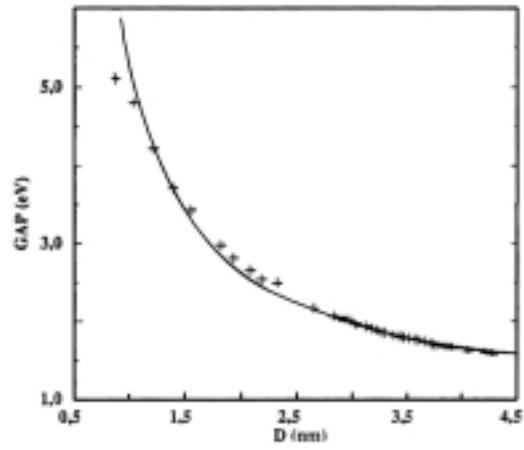


figure II-6 : Variation du gap optique en fonction du diamètre D des cristallites, déterminée par calculs itératifs utilisant la méthode des liaisons fortes. La ligne continue traduit une fonction en $D^{-1.39}$ (d'après [9]).

La méthode des liaisons fortes a également été utilisée par Delerue et al. [9] pour évaluer le gap optique des cristallites de silicium de taille entre 0,5 et 4,5 nm. La figure II-6 montre que la dépendance du gap optique en fonction du diamètre D des cristallites est en $1/D^n$, avec $n=1,39$. Cette valeur est bien inférieure à 2 obtenue par le calcul simple basé sur celui de Brus du confinement des deux charges opposées dans un puits de potentiel sphérique. Delerue et al. ont trouvé un bon accord entre leurs résultats théoriques et les données expérimentales antérieurement rapportées par Furukawa et Miyasato [10] sur le gap optique de nanocristaux de silicium hydrogéné de 2 à 3 nm.

Malgré le caractère empirique de la méthode des liaisons fortes, comme souligné plus haut, elle présente l'avantage de faire converger la valeur de gap du silicium vers celle du massif lorsque le rayon du cristallite tend vers l'infini.

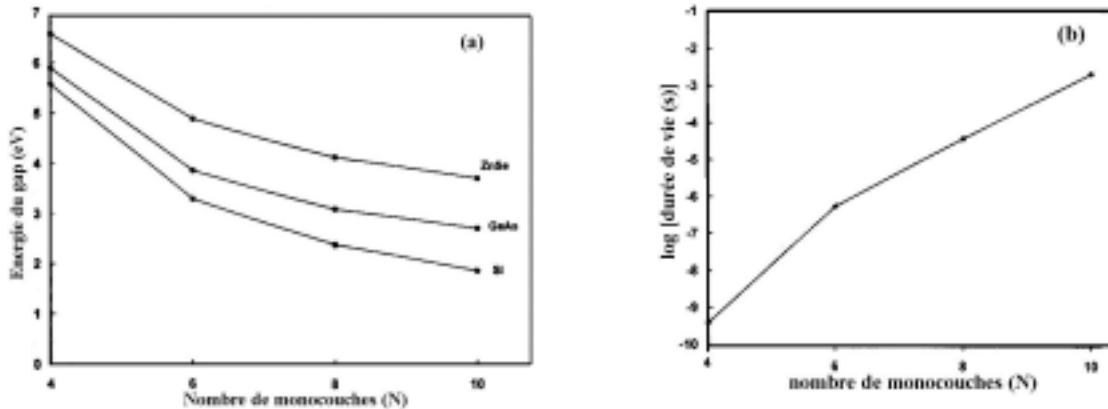


figure II-7 : Variation du gap (a) et de la durée de vie (b) de la luminescence de nanofilaments de silicium, en fonction du nombre de monocouches de silicium composant la section du filament, déterminée par la méthode des pseudo-potentiels. On a rajouté sur la figure (a) le résultat des calculs pour deux matériaux à gap direct (d'après [11]).

Plus récemment, un autre calcul itératif basé sur la technique du pseudo-potentiel empirique a été effectué par Xia et Cheah [11] pour le cas de filaments quantiques dans un superréseau. Le calcul en question a consisté à déterminer les états électroniques dans ces structures ainsi que la durée de vie de ces états, avec pour paramètre d'ajustement la section des filaments. La figure II-7-(a) montre la variation de la largeur du gap en fonction du nombre N de monocouches de silicium composant la section du filament, donc du diamètre de celui-ci. La figure II-7-(a) montre un élargissement de la bande interdite lorsque le nombre de monocouches N dans chaque filament diminue, mais la caractéristique la plus pertinente de ce calcul, qui peut être relevée sur la figure II-7-(b), est la valeur très faible de la durée de vie des transitions, de l'ordre de 4×10^{-10} pour 4 monocouches de silicium. Cette valeur est caractéristique d'une transition radiative directe qui n'a jamais été mise en évidence par des calculs autres qu'*ab initio*, comme on le verra par la suite. Par ailleurs, ces calculs montrent qu'on obtient une durée de vie courte (quelques 100 ns) pour une transition dans le bleu vers 3,2 eV (N=6) et une durée de vie plus longue (≈ 1 ms) pour une transition dans le rouge vers 1,8 eV (N=10). Ces résultats sont en accord semi-quantitatif avec les mesures du déclin de la photoluminescence des bandes bleue et rouge du silicium poreux faites par Calcott et al. [12], lesquels ont déterminé une durée de transition inférieure à 30 ns pour la bande à 2,4 eV et de 2 à 5 ms pour la bande à 1,7 eV (cf. chapitre 1). Cependant il convient de signaler que les

effets du confinement quantique peuvent difficilement être à l'origine des deux pics de luminescence, car une telle affirmation implique l'existence de deux distributions de taille (diamètre ou section des filaments) avec deux moyennes séparées. C'est pourquoi, si l'on retient le confinement quantique comme source de l'un des pics, l'autre raie devrait nécessairement avoir une origine différente.

2.1.3.2. *Les méthodes ab initio*

A l'instar des méthodes semi-empiriques, les méthodes *ab initio* procèdent à la diagonalisation de l'Hamiltonien mais s'en écartent par l'utilisation d'une base de fonctions d'ondes électroniques visant à simuler les interactions entre quelques centaines ou milliers d'atomes sans recourir à une quelconque approximation. Ces méthodes sont donc très gourmandes en moyens de calcul et n'ont été développées que récemment grâce à l'avènement de stations de travail puissantes et rapides. Un premier calcul *ab initio* sur le silicium nanostructuré a été mené par Delley et Steigmeier [13] qui se sont appuyés sur la technique de la fonctionnelle de la densité électronique dans son approximation locale. Ces chercheurs déterminent, d'une part, le gap optique d'un nanograin de silicium de forme sphérique avec saturation des atomes de la surface par l'hydrogène et, d'autre part, la force d'oscillateur des transitions interbandes. La figure II-8-(a) rapporte l'évolution du gap en fonction du diamètre D des cristallites, montrant une variation de ce gap optique en $1/D$. Les auteurs signalent qu'une correction de 0,6 eV, indépendante de la taille des cristallites, est nécessaire pour parvenir aux valeurs indiquées. Cette correction provient d'un terme d'interaction non locale qui n'a pas été pris en compte par l'approximation locale employée.

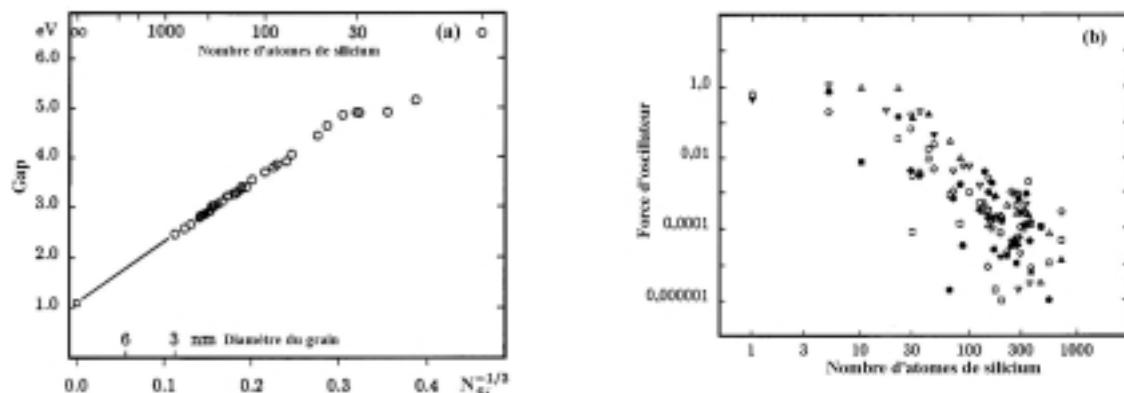


figure II-8 : Dépendances du gap (a) et de la force d'oscillateur (b) en fonction du nombre d'atomes de silicium dans un cristallite, déterminées par calcul *ab initio* selon la méthode de fonctionnelle de densité. Les différents types de marqueurs sur la figure de droite se réfèrent à chaque type de symétrie possible pour le cristallite.

Concernant la force d'oscillateur, sa variation en fonction du nombre d'atomes constituant le cristallite est montrée sur la figure II-8-(b) pour différents types de structure cristalline. Les valeurs reportées stipulent que les transitions de type dipolaire deviennent permises lorsque la taille des cristallites est réduite, impliquant une modification de symétrie qui autorise des transitions pseudo-directes. Ce résultat est similaire à celui de Xia et Cheah [11] décrit plus haut et permet de rendre compte de l'énorme accroissement de la probabilité de recombinaison radiative dans le silicium nanostructuré.

Un autre calcul entrant dans la catégorie *ab initio* a été effectué par Saitta et al. [14] à l'aide de la technique de dynamique moléculaire ; il vise à déterminer la structure de bandes électroniques et, par voie de conséquence, le gap des nanofilaments de silicium. La figure II-9-(a) montre cette structure de bande pour un filament ayant un diamètre d de 0,551 nm, alors que la figure II-9-(b) reproduit la variation du gap en fonction de l'inverse de d . Est également reportée sur la figure II-9-(b) la valeur du gap du silicium massif (symbole carré plein) déterminée par la fonctionnelle de densité, sans la correction de 0,6 eV nécessaire pour atteindre la vraie valeur de 1,1 eV (voir plus haut). S'agissant du gap des filaments, sa variation linéaire en $1/d$ est identique à celle rapportée par Delley et Steigmeier [13] et évoquée plus haut pour les nanograins de silicium. Une telle évolution est de loin plus douce que la variation parabolique en pointillé sur la figure II-9-(b), résultant de la simple considération du terme de masse effective du calcul de Brus.

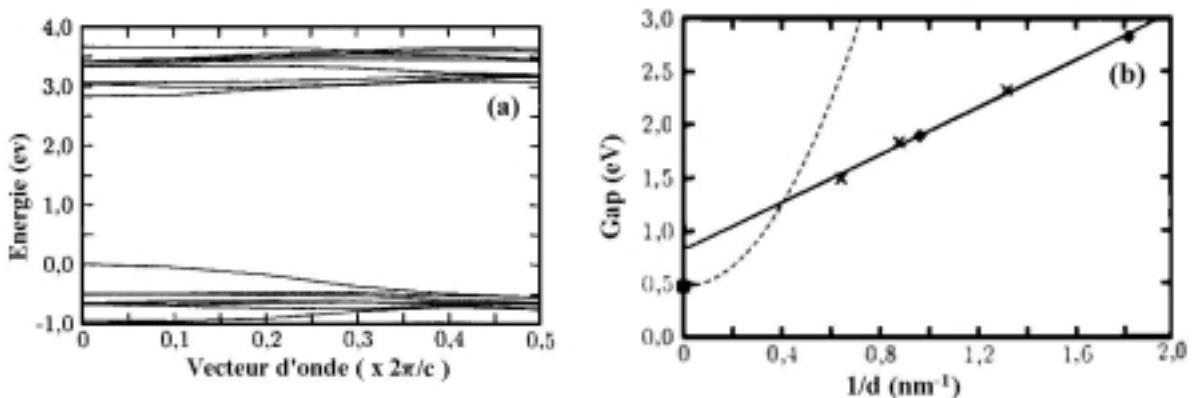


figure II-9 : Structure de bande électronique d'un filament de diamètre moyen 0,551 nm (a) et variation du gap en fonction de l'inverse du diamètre des filaments (b). Les croix et les losanges indiquent le gap de filaments orientés dans la direction (100) et (111), respectivement. Le carré indique la valeur du gap du silicium massif déterminé à partir de la fonctionnelle de densité (sans sa correction de 0,6 eV). La parabole indique la variation prévisible du gap à partir du calcul basé sur les masses effectives (d'après [14]).

Par ailleurs, on constate un « aplanissement » clair des bandes électroniques avec déplacement des extrema vers le centre de la zone de Brillouin [figure II-9-(a)]. Ce constat est synonyme d'une augmentation de la probabilité de transition directe entre les bandes et donc un accroissement du rendement de photoluminescence. Les auteurs affirment que l'orientation des filaments n'a aucun effet sur leur propriétés de photoluminescence [figure II-9-(b)] et ne procèdent à aucune comparaison avec des données expérimentales.

2.1.3.3. Comparaison des modèles avec des données expérimentales

Dans les travaux décrits plus haut, peu de confrontations entre valeurs calculées et données expérimentales ont été réalisées. Il faut toutefois reconnaître que les expérimentateurs qui se sont attachés à corrélérer la distribution en taille de leurs grains au signal de photoluminescence ne sont guère plus nombreux. Dans ce cas, la raison réside essentiellement dans la difficile détermination de la distribution en taille de nanocristaux dont les résultats les plus fiables sont obtenus par microscopie électronique en haute résolution. La figure II-10 reporte la comparaison effectuée par Wang et Zunger [15] des différents résultats obtenus par les calculs précédemment décrits. Nous y avons rajouté les résultats expérimentaux provenant de structures obtenues par implantation [16] et d'autres élaborées par copolymérisation magnétron [17].

Cette figure est une parfaite illustration des divergences entre les conclusions des différents théoriciens ou expérimentateurs. Les caractéristiques des échantillons de Wendler et al. [16] sont correctement reproduites par les calculs de Delerue et al. [9] basés sur les liaisons fortes ou de Wang et Zunger [15], employant les pseudo-potentiels. Quant à celles des échantillons de Kohno et al. [17], elles sont plus proches des valeurs calculées à partir de la méthode des liaisons fortes telle qu'utilisée par Ren et Dow [6]. Nous avons déjà souligné que le désaccord entre les résultats expérimentaux pourrait provenir pour une large part des différentes techniques d'élaboration et des procédures de traitement utilisées. Ajoutons à cela que les résultats théoriques sont largement tributaires de la méthode de calcul employée et des hypothèses admises.

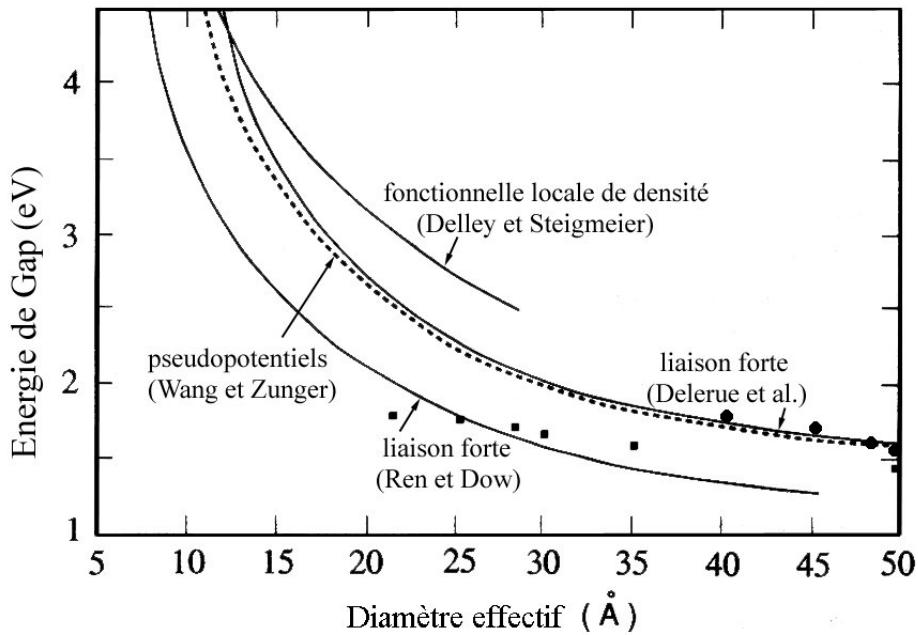


figure II-10 : Comparaison des différentes courbes théoriques du gap selon le diamètre du cristallite, obtenues par les méthodes de liaison forte, de pseudo-potentiels et de fonctionnelle de densité. On a rajouté des résultats expérimentaux dus à Wendler et al. [16] (ronds) et à Kohno et al. [17] (carrés) (d'après [15])

2.1.4. Rôle des liaisons pendantes à la surface des cristallites

Dans les calculs décrits plus haut, les auteurs procèdent systématiquement à la saturation des liaisons pendantes à la surface des cristallites par adjonction d'atomes d'hydrogène. Cette mesure permet d'éliminer les états électroniques induits dans la bande interdite par les liaisons pendantes et d'éviter ainsi la non-convergence des calculs numériques. Mais le rôle passivant de l'hydrogène sur le signal de photoluminescence reste controversé : alors que certaines études rapportent une amélioration du signal après hydrogénéation [18], d'autres travaux concluent à l'inefficacité d'un tel traitement [19]. Néanmoins, les liaisons pendantes (également dénommées centres P_b pour la silice) sont généralement considérées comme des pièges pour les porteurs de charge, et sont à l'origine d'une recombinaison non radiative.

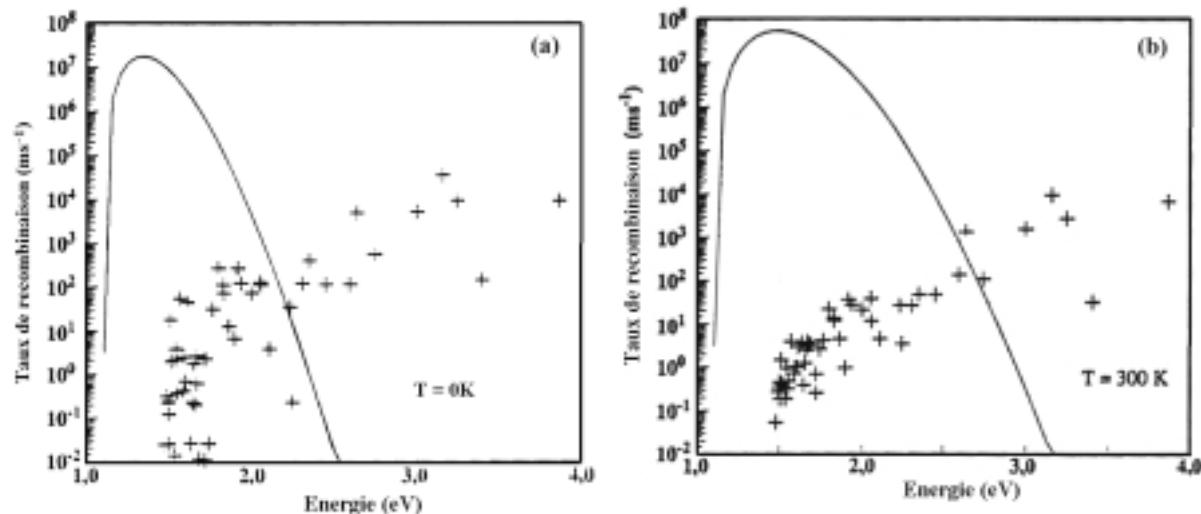


figure II-11 : Spectres de recombinaison radiative (croix) et non radiative (ligne continue) à 0 K (a) et à 300 K (b) d'une paire électron-trou dans un cristallite sphérique de silicium, dont la surface comporte une liaison pendante (d'après [9])

Dans cet ordre d'idées, peu de travaux théoriques ont tenu compte du rôle et des effets des liaisons pendantes. Mais les études de Delerue et al. [9] décrites plus haut, s'appuyant sur des calculs de liaisons fortes, ont déterminé les taux de recombinaison radiative et non radiative ; cette dernière étant due à la présence d'une seule liaison pendante neutre à la surface d'un cristallite. La comparaison des évolutions des deux taux de recombinaison en question sur les figure II-11(a) et (b) à 0K et 300K permet de rendre compte de l'effet de la température sur le rendement quantique interne. A 0K, le taux de recombinaison non radiative excède celui de la recombinaison radiative pour une largeur de gap excitonique inférieure à 2,2 eV : seules les raies au-delà de 2,2 eV sont détectables. Mais pour 300K, l'intervalle d'énergie dans lequel le taux de recombinaison non radiative est supérieur à celui des radiatives s'élargit, et seules les raies au-delà de 2,6 eV restent détectables. En dépit de ses limites, un tel calcul suggère qu'une seule liaison pendante est susceptible de tuer la photoluminescence sur un large domaine.

2.1.5. Confinement dans un nanograin de silicium amorphe

Quelques chercheurs ont fabriqué du silicium poreux à partir de couches de silicium amorphe hydrogéné [20] ou de silice enrichie en silicium [21]. La particularité de tels échantillons est d'émettre dans le visible à l'ambiance en dépit d'une absence d'ordre cristallin dans le silicium nanostructuré. Cette constatation implique que l'ordre cristallin n'est pas une

condition pour induire une photoluminescence efficace dans le visible. Pour rendre compte de ces résultats, deux modèles différents ont été proposés dans la littérature.

2.1.5.1. Confinement quantique dans des amas de silicium amorphe

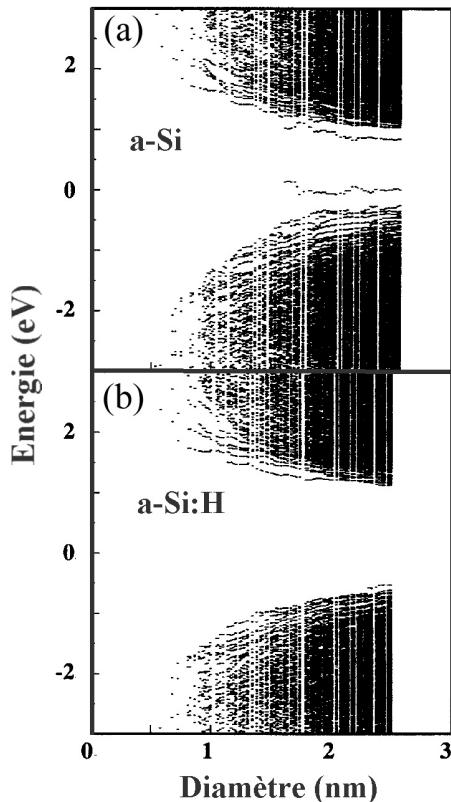


figure II-12 : Distribution des états électroniques du silicium amorphe non hydrogéné (a) et hydrogéné (b) en fonction de la taille de l'amas (d'après [22]).

Allan et al. [22] ont adapté leur calcul de liaison forte effectué pour déterminer l'énergie de l'exciton confiné dans un nanocrystal [9] en remplaçant ledit nanocrystal par un amas de silicium amorphe. La figure II-12 illustre les deux distributions d'états électroniques obtenues par ces calculs pour le silicium amorphe hydrogéné et non hydrogéné, l'hydrogène jouant le rôle de passivant des liaisons pendantes. Dans les deux cas, on constate un élargissement du gap lorsque la taille de l'amas diminue, conjointement avec la disparition des états localisés près des bords des distributions d'états de l'amorphe hydrogéné. Cet effet de taille est identique à celui observé dans le cas d'un nanocrystal de silicium : il peut de même rendre compte des propriétés de photoluminescence.

2.1.5.2. Confinement spatial

Un modèle sensiblement différent, proposé par Estes et Moddel [23] et schématisé sur la figure II-2, suggère un confinement spatial des porteurs au sein des états des queues de bandes du silicium amorphe hydrogéné qui pourrait expliquer les propriétés de photoluminescence dans le visible. La figure II-13 illustre la distribution des états électroniques dans le silicium amorphe, incluant les états des queues de bandes et les états plus profonds dus au désordre structural de l'amorphe. Considérant un petit volume de silicium amorphe, Estes et Moddel suggèrent que plus celui-ci est faible, moins est importante la probabilité de piégeage des porteurs thermalisés par les défauts profonds. Ainsi, lorsque le rayon de la particule, supposée sphérique, est inférieur à un certain rayon de capture R_c , au-dessous duquel le piégeage des porteurs est considéré statistiquement faible, le taux de recombinaison radiative augmente, entraînant l'apparition de l'intense photoluminescence. La différence fondamentale avec le modèle précédent est que la structure de bandes n'est pas modifiée par le confinement spatial : le modèle de confinement spatial prévoit que la largeur de bande interdite est celle du silicium amorphe de valeur 1,7 eV.

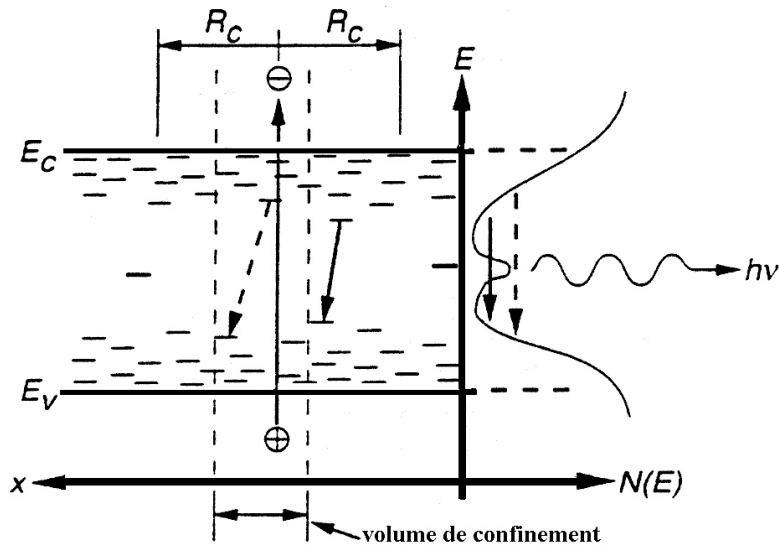


figure II-13 : Représentation du modèle de confinement spatial dans le silicium amorphe : la diminution du volume de confinement (taille de l'amas) induit la réduction du taux de piégeage par les états profonds dont les rayons de capture sont indiqués par R_c . Cette réduction permet l'amélioration du taux de recombinaison radiative des porteurs (d'après [23]).

Ce modèle a la faveur de Wehrspohn et al. [20], plutôt que celui de confinement quantique, car il fournit une explication cohérente de l'évolution du maximum de

photoluminescence entre 1,3 eV et 1,5 eV émise par leur silicium poreux amorphe. Bien qu'Estes et Moddel n'aient considéré que le cas du silicium amorphe hydrogéné pour comparer leur résultats expérimentaux et théoriques, l'extension du modèle au cas du silicium amorphe non hydrogéné peut être envisagé, dans le seul cas où la surface serait passivée par de l'oxygène.

2.1.6. Bilan

En résumé, les études relatives aux effets de confinement quantique peuvent apporter une explication satisfaisante à deux des traits marquants du silicium nanostructuré :

- 1- La largeur de la bande interdite augmente lorsque la taille des cristaux diminue; sur ce point, la dépendance dépend des méthodes de calculs et des hypothèses choisies par les auteurs.
- 2- Pour peu que les auteurs adoptent une méthode de calcul adéquate, la structure de bandes devient directe, d'où une amélioration de 4 à 5 ordres de grandeur du rendement de photoluminescence.

Le modèle de confinement quantique semble adapté à la description d'un certain nombre de résultats expérimentaux ayant réussi à corrélérer la distribution en taille de cristaux de silicium avec les pics de la photoluminescence détectée. Ceci est particulièrement vrai pour la raie rouge, dont l'émission est étroitement liée à la formation de nanoparticules de silicium, et dont la position dépend de la taille de ces nanograins. En ce qui concerne la bande bleue, sa détection simultanée avec la bande rouge implique l'existence d'une origine différente, sinon nous aurions affaire à deux distributions de taille avec des valeurs moyennes différentes.

Par ailleurs, les données expérimentales reportées sur la figure II-10 concernent un domaine restreint de variation du maximum de photoluminescence qu'on cherche à corrélérer à un intervalle non moins étroit de taille moyenne de grains. Ce constat est de nature à laisser un doute sur l'effet de taille, d'une part, et autorise, d'autre part, certains auteurs [21, 24, 26] à chercher une autre origine pour leur bande rouge.

2.2. Émission lumineuse par des défauts radiatifs

L'existence de certains défauts spécifiques pouvant être le siège d'une recombinaison radiative et donc être à l'origine de certaines raies de photoluminescence observées dans des nanostructures de silicium, a été évoquée et débattue par nombre de chercheurs. L'identification de tels défauts est importante d'autant que leur nature est nécessairement différente des liaisons pendantes responsables, comme suggéré plus haut, d'une recombinaison non radiative. Plusieurs types de ces défauts radiatifs ont été proposés dans la littérature dont le trait commun est une implication de l'atome d'oxygène dans quelques configurations.

2.2.1. L'oxygène non-pontant

Le type de liaison silicium-oxygène dans lequel l'oxygène possède un électron non apparié ($\text{Si}-\text{O}^-$) se comporte comme un piège à trou (Oxygen Hole Center) et l'ensemble de la configuration est appelé *Non Bridging Oxygen Hole Center* (NBOHC : $\text{Si}-\text{O}^\bullet$). Ce type de défaut radiatif a été suggéré par Prokes et Glembocki [24] comme origine de la photoluminescence du silicium poreux oxydé. Il a été repris par d'autres auteurs, notamment par Shen et al. [26] qui l'ont considéré comme centre de recombinaison radiative dans leurs poudres de silicium et de silice obtenues par broyage mécanique. La recherche d'une origine de photoluminescence, autre que le confinement quantique, s'imposait à ces auteurs dans la mesure où le diamètre moyen des filaments du silicium poreux de Prokes et Glembocki [24] ou la taille moyenne des grains de Shen et al. [26] était supérieure à 14 nm. Une telle valeur est en effet trop importante pour induire un effet de taille compatible avec la photoluminescence observée. Cependant, la déduction du diamètre des filaments par Prokes et Glembocki [24] est sujette à discussion car elle a été évaluée par extrapolation des résultats de Kanemitsu et al. [27] associant la position et la largeur à mi-hauteur du pic Raman au diamètre du filament. Rappelons aussi que les défauts de la famille NBOHC ont fait l'objet d'études spécifiques bien avant la grande ruée vers les nanostructures photoluminescentes de silicium. A cet égard, Munekuni et al. [28] ont identifié trois types de NBOHC dont deux ont été retenus par Prokes et Glembocki pour expliquer l'origine de la photoluminescence de leurs échantillons. Ces défauts induisent des états vers le milieu de la bande interdite de la silice dont nous reproduisons le diagramme d'énergie sur la figure II-14 :

- Si-O^- , responsable du signal de photoluminescence vers 1,9 eV qui se déplace peu sous l'effet du recuit ;
- $\text{Si-O}^- \dots \text{H-Si}$ n'est autre que le défaut précédent stabilisé par une liaison hydrogène, cette configuration se forme à des températures de recuit inférieures à 350°C et son signal de photoluminescence, situé vers 2,0-2,1 eV, subit un déplacement vers les grandes énergies et une amélioration de son intensité lorsque la quantité d'hydrogène est augmentée.

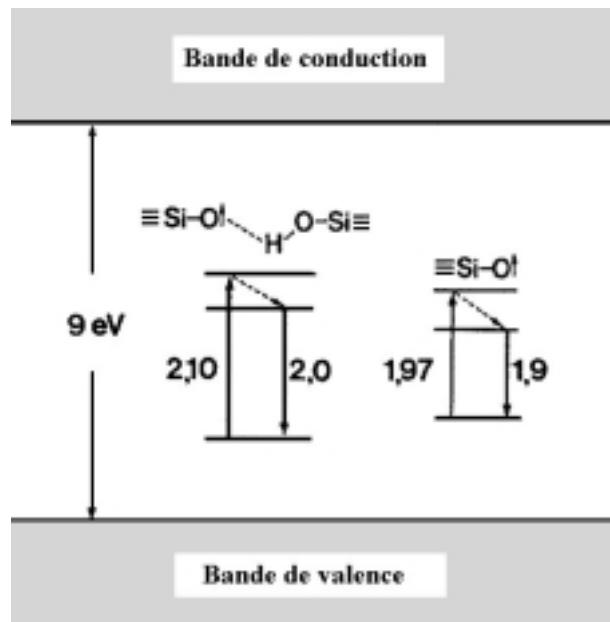


figure II-14 : Diagramme de bandes d'énergie des deux types de liaisons non-pontantes pièges à trous sur l'oxygène (NBOHC) dans la silice de largeur de bande interdite égale à 9 eV. Sont représentées les énergies des pics d'absorption et de luminescence (d'après [28]).

Les deux premiers types de liaisons pendantes sur l'oxygène, mis en évidence par Munekuni et al. [28], ont une bande d'absorption qui démarre à 1,97 eV. Ils peuvent donc être aisément excité avec un laser à argon (raie d'émission à 2,54 eV). Le deuxième type de liaison pendante ($\text{Si-O}^- \dots \text{H-Si}$) est susceptible d'exister dans les échantillons contenant de l'hydrogène. Sa disparition après recuit au-delà de 350°C est simplement due à l'exodiffusion de l'hydrogène. Le déplacement vers le bleu lorsque les échantillons subissent une post-hydrogénéation sous acide fluorhydrique et le retour à la position initiale lorsqu'ils sont recuits au-delà de 350°C, a permis à Prokes et Glemboki de suggérer l'attribution des pics 1,9 et 2,0-2,1 eV aux défauts Si-O^- et $\text{Si-O}^- \dots \text{H-Si}$, respectivement. Par ailleurs, le déplacement vers le bleu et l'augmentation de l'intensité de la luminescence constatée après vieillissement

des échantillons s'explique par la diffusion dans les films de groupes OH de l'atmosphère et l'apparition de liaisons pendantes du deuxième type.

Un léger remaniement de ce modèle a été apporté par Prokes et Carlos [29] lorsqu'ils ont tenté de corrélérer leurs spectres de photoluminescence à la densité de défauts de type *EX* qui correspondent, selon Stesmans et Scheerlinck [30], à des lacunes de silicium dans la silice, identifiées par des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE ou ESR : electron spin resonance). La comparaison des évolutions de chacune de l'intensité de la photoluminescence et de la densité des défauts *EX* en fonction de la température d'oxydation, reportée sur la figure II-15, montre clairement l'étroite corrélation entre ces deux paramètres. Ce constat a permis à Prokes et Carlos d'assimiler les défauts *EX* à des amas de NBOHC en leur affectant les mêmes propriétés que les NBOHC isolés. La figure II-16 montre l'ensemble des défauts qui peuvent coexister dans le silicium poreux avant et après recuit (NBOHC isolé, NBOHC en amas, ainsi que les liaisons pendantes, dénommées P_b).

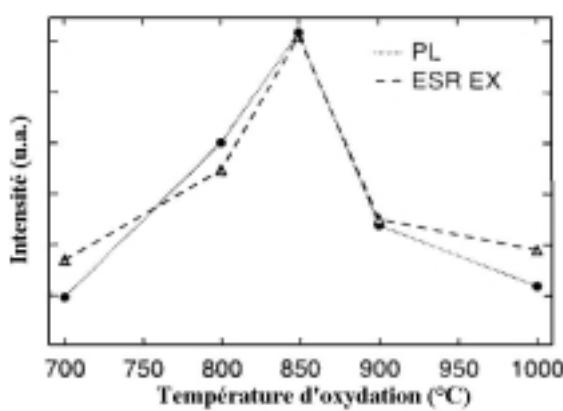


figure II-15 : Évolution de l'intensité de photoluminescence et du spectre de résonance paramagnétique électronique (ESR) en fonction de la température d'oxydation.

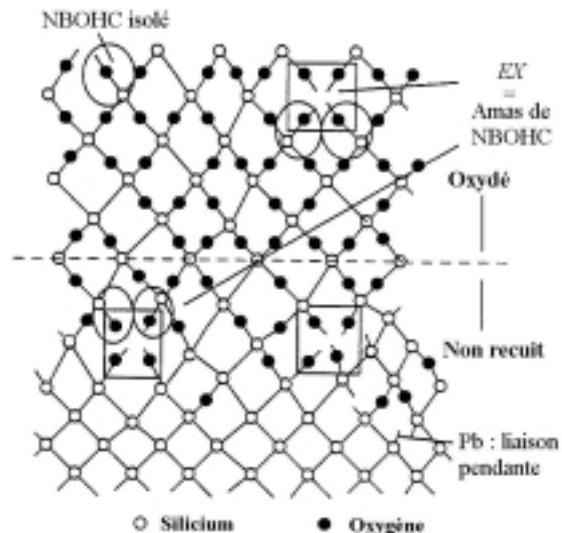


figure II-16 : Représentation des défauts pouvant exister dans le silicium poreux non recuit et oxydé : atomes d'oxygène non-pontants (NBOHC) isolés ou en amas (centre EX) et défauts P_b (liaisons pendantes).

2.2.2. Lacunes neutres d'oxygène

Nishikawa et al. [31] ont montré que les lacunes neutres d'oxygène créées dans la silice par implantation d'ions bore et phosphore ou suite à une déficience en oxygène peuvent être aussi à l'origine de la photoluminescence émise par de tels échantillons. Les bandes de photoluminescence, observées dans le bleu et l'ultraviolet, ont également été détectées par de nombreux auteurs travaillant sur le silicium poreux ou sur la silice enrichie en silicium (cf. chapitre 1). Le défaut considéré est représenté par $O_3\equiv Si-Si\equiv O_3$, où le symbole \equiv indique une triple coordination du silicium avec trois atomes différents d'oxygène. D'après les auteurs, il est responsable de deux bandes larges de photoluminescence à 2,6 eV et 4,3 eV, correspondant à des transitions triplet-triplet et singulet-singulet, respectivement.

2.2.3. Bilan

Le modèle des défauts radiatifs peut aider à expliquer certaines caractéristiques particulières des propriétés optiques du silicium poreux ou des films de silice enrichie en silicium. Les liaisons non-pontantes pièges à trous sur l'oxygène (NBOHC) ont été retenues par quelques chercheurs comme origine du pic rouge. D'autres attribuent l'émission bleue et ultraviolette à des lacunes neutres d'oxygène. Prokes et Glembocki [24] et Shen et al. [26] pensent que leur émission lumineuse vers 1,9-2,1 eV provient des NBOHC présents dans leurs échantillons, alors que Shimizu-Iwayama et al. [32] attribuent leur pic à 2,1 eV aux lacunes neutres d'oxygène induites par implantation de silicium dans leur silice thermique. Rappelons cependant que cette valeur de 2,1 eV est relativement éloignée de celle évoquée ci-dessus par Nishikawa et al. [31]. Toutefois, les échantillons de Shimizu-Iwayama et al. [32] présentent deux pics dont le comportement en fonction de la température de recuit est différent : le pic à 2,1 eV tend à disparaître avec le recuit au profit d'un pic à 1,7 eV. Tout en excluant une même origine pour ces deux pics, ces auteurs ont proposé récemment un modèle associant confinement quantique et états recombinants à la surface des grains pour expliquer la présence de ce pic de moindre énergie. Ce modèle rappelle celui de Kanemitsu [33], dont on rappelle plus bas les principaux aspects.

2.3. Modèles associant le confinement quantique et les états de surface

Certains résultats expérimentaux étaient difficiles à interpréter exclusivement par l'un ou l'autre des modèles décrits auparavant. D'une part, la position du pic de photoluminescence variait peu ou pas en fonction de la taille des grains et, d'autre part, son énergie était bien inférieure à 1,9 eV correspondant au minimum de l'énergie d'émission des défauts radiatifs précédemment évoqués. C'est le cas des résultats de Kanemitsu et al. [33] dont le maximum de photoluminescence émise par ses échantillons à 1,65 eV est quasiment indépendant de la taille moyenne des grains qui se situait entre 5 et 10 nm. Son résultat ne nous paraît pas étonnant étant donné la taille relativement élevée de ses grains qui, au-delà de 5 nm, ne se prêterait *a priori* pas à un confinement efficace ; sa raie à 1,65 eV serait due au seuls grains de taille inférieure à 5 nm. Plus compliqués encore sont les résultats de Lan et al. [34] dont l'énergie du signal de photoluminescence de leurs échantillons implantés accusait une croissance avec la température de recuit, contrairement à l'effet escompté, puisque la taille moyenne des nanograins de silicium ne peut qu'augmenter avec le recuit. Tous ces auteurs ont donc préconisé l'implication d'états de surface ou d'interfaces Si/SiO₂ dans le processus de recombinaison.

Kanemitsu et al. [33] ont proposé un modèle selon lequel l'absorption a toujours lieu dans le cristallite de silicium mais que les porteurs photogénérés dans un grain de taille inférieure à 5-7 nm transitent vers l'interface SiO_x ($x < 2$) entre la matrice de silice et le cristallite de silicium (figure II-17). Ces auteurs établissent leur explication par des calculs *ab initio* qui indiquent que la présence d'atomes d'oxygène à la surface du cristallite entraîne l'apparition d'un puits de potentiel dans la coquille séparant le cœur du cristallite et la matrice de silice, conduisant à un accroissement de quatre ordres de grandeur des recombinaisons radiatives dans cette interface. La largeur de la bande interdite dans l'interface est peu affectée par la taille du cristallite ; en revanche, la probabilité de transfert des excitons du cristallite vers l'interface augmente lorsque la taille du cristal diminue. Ceci expliquerait les caractéristiques spécifiques de leurs spectres de photoluminescence dont l'énergie du maximum est indépendante de la taille des grains, mais dont l'intensité y est très sensible. Cette diminution de l'intensité avec la taille moyenne de grains conforte notre suggestion en ce qui concerne l'inefficience de ses grains de taille supérieure à 5 nm.

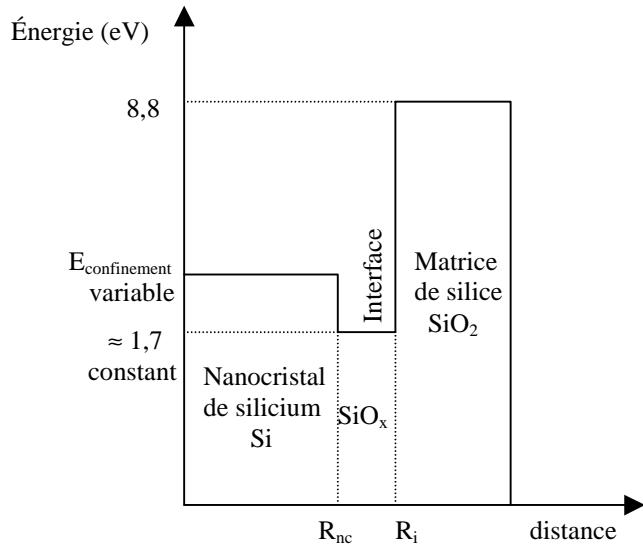


figure II-17 : Représentation du modèle de confinement quantique dans l'interface nanocristal / matrice (d'après [33]).

Dans une étude plus récente, Kanemitsu et al. [35] procèdent à un léger remaniement de leur modèle en y incluant un couplage des excitons avec des phonons provenant de vibrations Si-O à la surface des cristallites. Ce couplage augmente lorsque la taille des cristallites diminue et le nombre croissant de ces phonons est directement lié à l'augmentation de l'intensité de la photoluminescence. Kanemitsu ne parle plus de confinement quantique des porteurs de charges dans l'interface avec élargissement de la bande interdite lorsque l'interface se rétrécit, il attribue plutôt aux états localisés à l'interface une énergie moyenne fixe par rapport à la bande de valence. Dans cette hypothèse, Kanemitsu et al. n'excluent pas une possible recombinaison directe dans le nanocristal lorsque les états d'interface sont occupés. Une saturation des états d'interface peut survenir lorsque l'intensité de la raie excitatrice est importante. La durée de vie de ces états est de l'ordre de la microseconde et celle de la recombinaison à plus haute énergie dans le nanocristal est de l'ordre de la nanoseconde, étant donnée la rapidité de la transition par thermalisation des porteurs du nanocristal vers l'interface. D'après les auteurs, ces valeurs sont compatibles avec l'attribution de la présence des deux pics rouge et bleu observés dans le silicium poreux aux recombinaisons à l'interface et dans le cristal, respectivement.

Récemment, Shimizu-Iwayama et al. [36] ont aussi proposé un modèle combinant les effets de taille et le rôle des états d'interface via des interactions entre cristallites. Le modèle préconisé, tel que schématisé sur la figure II-18, est basé sur un constat expérimental signalant

l'invariabilité du nombre de précipités de silicium par la prolongation du recuit qui, par contre, affecte la taille moyenne des grains. L'interaction entre nanocristaux a pour effet de faire varier la position des niveaux des états d'interface. Plus est augmenté le nombre de nanocristaux à travers l'accroissement de la dose de silicium implanté, plus est importante l'interaction entre les cristallites, résultant en une réduction des énergies des états d'interface. D'où un déplacement du pic de photoluminescence vers les basses énergies. Par contre, l'augmentation de la durée de recuit ne modifie pas la position du pic bien que la taille moyenne des nanocristaux est supposée augmenter. La stabilité du maximum de luminescence est expliquée par l'inaltérabilité de l'interaction des nanocristaux supposée non affectée par la croissance des nanocristaux. Cette hypothèse a permis aux auteurs d'expliquer les variations de l'énergie du pic de luminescence en fonction du nombre de cristallites et non de leur taille.

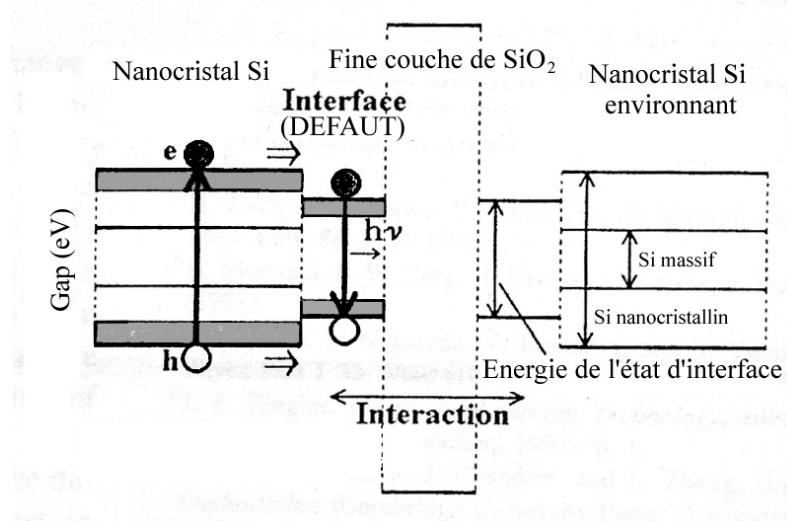


figure II-18 : Représentation d'un modèle de confinement quantique faisant intervenir des états d'interface. La bande interdite du nanocristal de silicium est élargie par l'effet du confinement quantique, alors que la recombinaison radiative est assistée par les états d'interface. En outre, ce modèle tient compte d'une possible interaction entre deux nanocristaux voisins, qui modifie les niveaux d'énergie des états d'interface (d'après [36]).

Koch et al. [37] ont aussi présenté un modèle selon lequel le confinement quantique des porteurs est associé à un certain rôle des états d'interface. Ils envisagent trois processus pouvant coexister, tels que représentés par la figure II-19, avec un indice qui correspond au nombre d'états de surface en jeu :

- Type 0 : processus de recombinaison bande à bande.
- Type 1 : piégeage d'une particule entraînant une recombinaison bande-état rapide
- Type 2 : piégeage des deux particules, suivi de transition tunnel de l'un des états vers l'autre entraînant une recombinaison plus lente.

Le poids de chacun des trois processus est tributaire de la taille du cristallite. Un grain de faible taille par rapport au rayon de Bohr de l'exciton (5 nm) favorise le piégeage des porteurs et donc augmente le poids des processus de type 1 et 2 au détriment de celui de type 0. Ce schéma paraît pouvoir expliquer l'existence de la bande bleue rapide et la bande rouge lente du silicium poreux. La première serait à 2,4 eV due au confinement quantique, c'est-à-dire de type 0 alors que les deux raies à 2,1 eV et 1,8 eV résulteraient de l'existence d'états d'interface à 0,3 eV des bords de bandes, ce qui donnerait une recombinaison de type 1 rapide (2,1 eV) et une autre (1,8 eV) de type 2 lente.

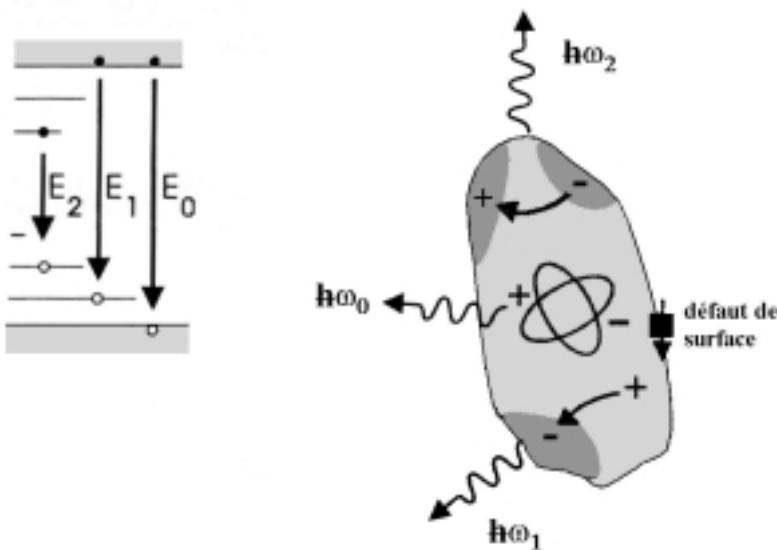


figure II-19 : Mécanisme de transition radiative impliquant le confinement quantique de l'exciton et trois modes de recombinaison, l'indice indiquant le nombre d'états de surface intervenant dans la recombinaison en piégeant une ou les deux charges de l'exciton. L'énergie du photon de recombinaison est diminuée de l'énergie de piégeage (d'après [37]).

Les modèles hybrides présentent une certaine souplesse qui a séduit nombre d'auteurs en les aidant à interpréter des résultats spécifiques et/ou des comportements particuliers. Il n'autorise donc pas une approche générale des aspects expérimentaux.

2.4. Autres mécanismes de luminescence : émission par des molécules

L'origine moléculaire de l'émission lumineuse du silicium poreux a été suggérée dès 1992 par Brandt et al. [38]. Ces auteurs se sont basés sur l'existence d'hydrogène et d'oxygène dans le silicium poreux, ce qui laisse supposer la possible formation de siloxène $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ dont le spectre de photoluminescence est très proche de celui détecté. Cependant,

l'absence d'hydrogène dans les structures préparées par pulvérisation ou par implantation rend inapproprié ce type d'explication. D'autres auteurs ont, par ailleurs, tenté de corrélérer les propriétés de photoluminescence aux espèces dihydrures SiH_2 en groupement [39] ou en chaînes $(\text{SiH}_2)_n$ dites polysilanes [40]. Cependant, le rôle joué par l'oxygène ou l'oxydation dans l'évolution des propriétés de photoluminescence n'est pas pris en compte dans de telles suggestions et s'accordent très mal avec une quelconque origine hydrure pour la photoluminescence.

2.5. Synthèse

La diversité des modèles proposés provient, pour l'essentiel, de situations expérimentales variées et d'approches multiples adoptées par les différents auteurs. A ce jour, aucun modèle n'est en mesure de rendre compte des nombreuses caractéristiques optiques des nanostructures de silicium, très probablement en raison des diverses conditions expérimentales qui ne peuvent que générer des disparités dans les résultats obtenus. Cependant, pour des raisons évidentes déjà citées, les modèles faisant intervenir des molécules de type siloxène et polysilane peuvent d'ores et déjà être exclus. A certains égards, le modèle de confinement quantique à l'intérieur de nanocristaux peut paraître adapté pour expliquer la plupart des déplacements du pic de photoluminescence en fonction de la distribution en taille de grains. Mais dans quelques situations, il faut y ajouter le rôle des états d'interface dont l'intervention peut seule rendre compte d'un comportement particulier du pic et de l'intensité de la photoluminescence. Les défauts radiatifs de type liaisons non-pontantes pièges à trou sur l'oxygène (NBOHC) pourraient expliquer la bande rouge de luminescence dans le cas particulier où celle-ci se situe à 1,9 eV et reste insensible à la taille des grains. Le rôle du confinement spatial dans le silicium amorphe n'est pas à exclure non plus, puisqu'en rendant les bords des queues de bandes plus abrupts, ce confinement augmente l'intensité de la photoluminescence et peut déplacer son maximum jusqu'à une énergie 1,7 eV correspondant à la largeur de bande interdite du silicium amorphe. En ce qui concerne la bande bleue de luminescence détectée dans certains cas, les lacunes neutres d'oxygène semblent, selon toute vraisemblance, à l'origine de ces émissions à haute énergie.

Références du chapitre 2

1. A. G. Cullis, L. T. Canham et P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997)
2. L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990)
3. Voir, par exemple, *Material Research Society Bulletin* **23**, numéro 2 (février 1998)
4. L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 5566 (1983)
5. L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984)
6. M.V. Rama Krishna et R.A. Friesner, *J. Chem. Phys.* **96**, 873 (1992)
7. T. Van Buuren, L.N. Dinh, L.L. Chase, W.J. Siekhaus, L.J. Terminello, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3803 (1998)
8. S. Y. Ren et J. D. Dow, *Phys. Rev. B* **45**, 6492 (1992)
9. C. Delerue, G. Allan et M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **48**, 11024 (1993)
10. S. Furukawa et T. Miyasato, *Phys. Rev. B* **38**, 5726 (1988)
11. J. Xia et K. W. Cheah, *Phys. Rev. B* **55**, 15688 (1997)
12. P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane et D. Brumhead, *J. Phys. : Condens. Matter* **5**, L91 (1993)
13. B. Delley et E. F. Steigmeier, *Phys. Rev. B* **47**, 1397 (1993)
14. A.M. Saitta, F. Buda, G. Fiumara et P.V. Giaquinta, *Phys. Rev. B* **53**, 1446 (1996)
15. L.W. Wang et A. Zunger, *J. Phys. Chem.* **98**, 2158 (1994)
16. E. Wendler, U. Herrmann, W. Wesch et H.H. Dunken, *Nucl. Instrum. Meth. B* **116**, 332 (1997)
17. K. Kohno, Y. Osaka, F. Toyomura et H. Katayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 6616 (1994)
18. T. Komoda, J. P. Kelly, R. M. Gwilliam, P. L. F. Hemment et B. J. Sealy, *Nuclear. Instr. Meth. B* **112**, 219 (1996)
19. K.S. Min, K.V. Shcheglov, C.M. Yang, H. Atwater, M.L. Brongersma et A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2033 (1996)
20. R.B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam et I. Solomon, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1885 (1996)
21. H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal et A. Burneau, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3157 (1998)
22. G. Allan, C. Delerue et M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3161 (1997)
23. M.J. Estes et G. Moddel, *Phys. Rev. B* **54**, 14633 (1996)
24. Y. Kanemitsu, S. Okamoto, M. Otobe et S. Oda, *Phys. Rev. B* **55**, R7375 (1997)
25. S.M. Prokes et O.J. Glembotck, *Phys. Rev. B* **49**, 2238 (1994)

26. T. D. Shen, I. Shmagin, C.C. Koch, R.M. Kolbas, Y. Fahmy, L. Bergman, R.J. Nemanich, M.T. McClure, Z. Sitar et M.X. Quan, Phys. Rev. **B 55**, 7615 (1997)
27. Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi et H. Mimura, Phys. Rev. **B 48**, 2827 (1993)
28. S. Munekuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa et Y. Hama, J. Appl. Phys. **68**, 1212 (1990)
29. S.M. Prokes et W.E. Carlos, J. Appl. Phys. **78**, 2671 (1995)
30. A. Stesmans et F. Scheerlinck, Phys. Rev. **B 50**, 5204 (1994)
31. H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, M. Takiyama, A. Leki et Y. Ohki, J. Appl. Phys. **78**, 842 (1995)
32. T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita et N. Itoh, J. Appl. Phys. **75**, 7779 (1994)
33. Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi et K. Takeda, Phys. Rev. **B 48**, 4883 (1993)
34. A.D. Lan, B.X. Liu et X.D. Bai, J. Appl. Phys. **82**, 5144 (1997)
35. Y. Kanemitsu, N. Shimizu, T. Komoda, P. Hemment et B. Sealy, Phys. Rev. **B 54**, R14329 (1996)
36. T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D.E. Hole et P.D. Townsend, J. Appl. Phys. **83**, 6018 (1998)
37. F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov et V. Gavrilenco, Material Research Society Symposia Proceedings, vol. **283**, 193 (1993)
38. M. S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber et M. Cardona, Solid State Commun. **81**, 307 (1992)
39. C. Tsai, K.H. Li, D.S. Kinoshay, R.Z. Qian, T.C. Hsu, J.T. Irby, S.K. Banerjee, A.F. Tasch, J.C. Campbell, B.K. Hance et J.M. White, Appl. Phys. Lett. **60**, 1700 (1992)
40. S.M. Prokes, J. Appl. Phys. **73**, 407 (1992)

Chapitre 3

Les techniques expérimentales

Chapitre 3 : Les techniques expérimentales

Ce chapitre présente les techniques mises en œuvre pour élaborer et analyser les échantillons ainsi que les divers outils d'investigations structurales et optiques que nous avons employés dans notre travail. Nous commencerons par décrire le système de pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron utilisé pour le dépôt des couches minces et dont la mise en service a coïncidé avec le démarrage de notre travail. Ensuite, nous exposerons les diverses techniques d'analyse et de caractérisation auxquelles nous avons fait appel, tant celles disponibles au laboratoire ou sur le campus que celles accessibles grâce à nos collaborations. Ainsi, en plus du dispositif de mesures de spectres de photoluminescence, de l'ellipsomètre spectroscopique couplé au bâti de dépôt et de la microscopie électronique en transmission conventionnelle et à haute résolution, qui sont des techniques présentes au laboratoire, nous avons bénéficié d'une facilité d'accès à la technique de spectroscopie d'absorption infrarouge et aux appareils de profilométrie que E. Balanzat (CIRIL), C. Gunther (GREYC) et F. Callebert (DCI - ENSI de Caen) ont mis à notre disposition. Par ailleurs, la collaboration de notre équipe avec le Departament d'Electronica (Prof. J. R. Morante et son équipe) de l'Université de Barcelone dans le cadre de l'Action Intégrée « Picasso » nous a permis d'accéder à deux techniques supplémentaires : la spectroscopie de diffusion Raman et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

1. L'élaboration des échantillons de silice enrichie en silicium

Le choix de la technique d'élaboration d'un film mince de silice enrichie en silicium a été motivée par les considérations suivantes : nous souhaitions d'une part une technologie qui ne nécessite pas d'investissement lourd, et qui soit, d'autre part, de transposition aisée à l'échelle industrielle sans utiliser des gaz toxiques. La technique de pulvérisation magnétron radiofréquence utilisée dans un certain nombre de travaux traitant du silicium incrusté dans la silice [1, 2, 3] présentait des potentialités non encore explorées et que nous nous sommes proposés d'entreprendre. Elle présente en outre l'avantage de permettre la réalisation de dépôts sans hydrogène dont le rôle est controversé, conjointement avec un contrôle étroit de l'enrichissement en silicium ou de l'épaisseur de la couche.

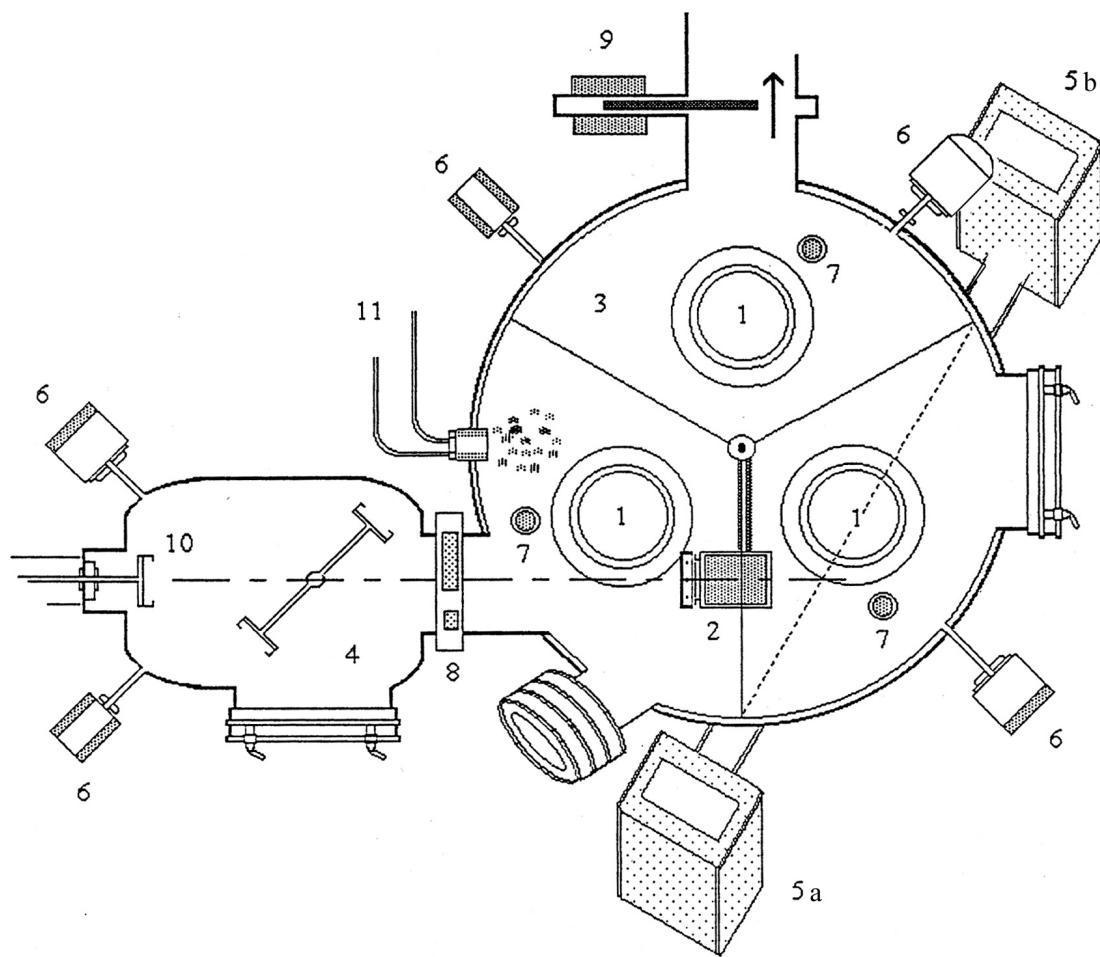
1.1. Le bâti de pulvérisation magnétron



figure III-1 : Bâti de pulvérisation cathodique servant à l'élaboration des couches minces de silice enrichie en silicium.

1.1.1. Description

Livré en mai 1996 par la société MECA 2000, le bâti de pulvérisation magnétron radiofréquence (voir photo de la figure III-1)   tait encore en rodage avec les indispensables ajustements, étalonnages et autres améliorations auxquels j'ai pris part lorsque ce travail de thèse a démarré. Le bâti est représenté schématiquement dans la figure III-2.



1. Cathodes circulaires magnétron (Edwards), de 100 mm de diamètre
2. Porte-objets chauffant (Addon) à filament de carbone déposé sur niture de bore, permettant d'atteindre 800°C sous vide et thermocouple Chromel-Alumel
3. Enceinte de dépôt (diamètre 500 mm)
4. Chambre de chargement et de déchargement des échantillons (sas)
5. Polariseur + modulateur (a) et analyseur (b) de l'ellipsomètre en piquage sur le bâti
6. Jauges de pression : Pirani, Penning et Baratron (pour la mesure de la pression du gaz de plasma en cours de dépôt)
7. Dispositifs de mesures d'épaisseur : balances à quartz (Edwards)
8. Électrovanne VAT permettant d'isoler l'enceinte de dépôt de la chambre de préparation
9. Électrovanne VAT de laminage du flux sortant de gaz en cours de dépôt
10. Système de manipulation permettant le transfert du porte-objets entre la chambre de préparation et l'enceinte et la manœuvre de fixation ou de libération de la platine porte-substrats sur le porte-objets via des mouvements de translation, de rotation et d'inclinaison
11. Débitmètres massiques (MKS) pour le contrôle des débits de gaz de plasma

figure III-2 : Représentation schématique du bâti de pulvérisation cathodique (vue de dessus) (avec l'aimable autorisation de Sébastien Kerdiles)

L'enceinte de dépôt a été évacuée à l'aide d'une pompe à palettes et d'une pompe turbomoléculaire (Edwards) de débit de 52 L.s^{-1} jusqu'à atteindre un vide de base de l'ordre de quelques 10^{-8} Torr. Le plasma est déclenché par un générateur radiofréquence (Advanced Energy) à 13,56 MHz, couplé à une boîte d'accord automatique de l'impédance. La présence des trois cathodes isolées l'une de l'autre par divers caches latéraux et supérieur permet la réalisation de trois types de dépôt sans recours à l'ouverture de l'enceinte, le chargement et le déchargement des échantillons étant assuré par le sas. Deux types de substrats ont été utilisés : du silicium monocristallin de forme circulaire avec un diamètre de 30 mm et faiblement dopé ($p = 5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) et du quartz Suprasil de forme carrée de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Dans le cadre de ce travail, la cathode choisie était celle qui autorise les mesures d'ellipsométrie en cours de dépôt. Sur cette cathode, nous avons fixé notre cible de silice SiO_2 (diamètre : 10 cm, pureté 99,99%) sur laquelle nous avons disposé un nombre variable de plaquettes carrées de silicium de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, modérément dopé ($p=1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Nous avons défini le taux surfacique de pulvérisation du silicium comme étant le rapport de surface de la cible de silice et des plaquettes de silicium. Le tableau III-1 montre la correspondance entre le nombre de plaquettes disposées sur la cible et le taux surfacique de pulvérisation du silicium correspondant.

Nombre de plaquettes de silicium sur la cible	0	8	12	16	20
Taux surfacique de pulvérisation	0%	10%	15%	20%	25%

tableau III-1 : Correspondance entre le nombre de plaquettes carrées de silicium et le taux surfacique de pulvérisation du silicium.

Pour bénéficier pleinement de l'effet magnétron décrit plus loin, les plaquettes de silicium ont été réparties uniformément sur la partie de la cible soumise à la pulvérisation préférentielle, comme illustré sur la figure III-3. Précisons qu'elles ont été disposées en quinconce, pour moitié sur la couronne et pour moitié en dehors. La pulvérisation préférentielle prévisible pour la première moitié est mise en évidence par leur dépolissage après pulvérisation.

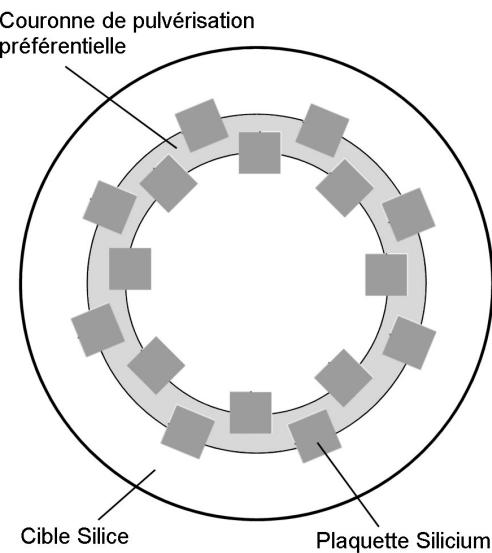


figure III-3: Disposition en quinconce des plaquettes de silicium sur la couronne de pulvérisation préférentielle de la cible due à l'effet magnétron. On a placé ici 16 plaquettes correspondant à un taux surfacique de pulvérisation du silicium de 20%.

1.1.2. Préparation des échantillons

La qualité des substrats est un paramètre essentiel pour obtenir des films de bonne adhérence et de grande homogénéité. Le polissage et le nettoyage des substrats sont effectués de façon à obtenir, d'une part, un poli miroir exempt de toute rayure visible à l'œil nu et à éliminer, d'autre part, toute trace ou dépôt organique et métallique susceptible de contaminer les échantillons.

1.1.2.1 Polissage des substrats

Livrés avec une surface polie optiquement, les substrats de quartz ne nécessitent pas de polissage supplémentaire. En revanche, les substrats de silicium en notre possession sont sommairement polis sur une face et requièrent par conséquent un polissage soigné sur les deux faces pour obtenir des interfaces film/substrat de qualité et une homogénéité de la couche déposée. Ce polissage sur deux faces permet d'éviter les phénomènes de diffusion spéculaires lors des mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge.

La procédure de polissage des substrats de silicium suit les étapes successives suivantes :

- Un prépolissage mécanique à l'aide de papier abrasif à grains de carbure de silicium (type 1200).
- Des polissages mécaniques sur des draps aspergés de solution contenant des grains diamant dont la taille est graduellement réduite de 6 à 1 µm.
- Un décapage chimique visant à dissoudre et ôter la couche de surface écrouie par le polissage mécanique. Cette opération s'effectue par l'immersion du substrat de silicium dans une solution d'acide fluorhydrique, d'acide nitrique et d'acide éthanoïque en proportions volumique (1 : 3 : 16) respectivement.

1.1.2.2. Nettoyage des substrats

Après polissage, les substrats sont soumis à un nettoyage chimique non agressif, dans le but d'éliminer toutes les graisses et impuretés présentes à la surface. Ce nettoyage suit un protocole établi par Thomson :

- Un premier dégraissage dans un bain de trichloroéthylène chaud pendant cinq minutes.
- Une deuxième dégraissage durant cinq minutes dû à l'action conjointe d'un bain d'acétone et d'ultrasons dans un bécher d'acétone et soumis aux ultrasons émis par un générateur.
- Un troisième bain dans du propanol bouillant durant cinq minutes.
- Un rinçage à l'eau distillée suivi d'un décapage de la couche d'oxyde native dans une solution d'acide fluorhydrique
- Enfin, un dernier rinçage à l'eau distillée et un séchage à l'argon.

Ces opérations précèdent immédiatement la mise en place dans le bâti de dépôt via le sas de chargement afin de limiter les risques de nouvelle contamination.

1.1.2.3. Installation des substrats

Lorsque la pression dans le sas de chargement atteint une valeur voisine de celle qui prévaut dans la chambre de dépôt (10^{-7} - 10^{-8} Torr), on commande l'ouverture de l'électrovanne

de séparation pour transférer avec le bras manipulateur le porte-échantillons sur le porte-objets. Ce dernier, muni d'une résistance chauffante de carbone noyée dans du nitride de bore, peut être porté à des températures ajustables permettant des dépôts avec une température de substrat comprise entre l'ambiante et 800°C. Notons cependant que le positionnement du porte-objets face à la cathode adaptée aux mesures de spectroscopie ellipsométrique est ajusté de façon à optimiser l'intensité du signal réfléchi par l'échantillon. Un premier spectre d'ellipsométrie est alors immédiatement enregistré afin de déterminer les paramètres optiques du substrat. Ce dernier est alors porté à la température désirée dont le contrôle est assuré par un thermocouple auparavant étalonné lors d'une rampe réalisée sans dépôt avec comparaison des valeurs données par le thermocouple de régulation à celles d'un thermocouple fixé à la surface des substrats. Dans certains cas, la température de dépôt a été vérifiée à l'aide du spectre d'ellipsométrie du substrat de silicium monocristallin enregistré à cette même température et dont l'évolution en fonction de sa température est connue [4, 5]. Après stabilisation de la température de dépôt, le gaz de plasma est introduit dans l'enceinte avec un flux bien contrôlé à l'entrée par un débitmètre massique. La pression désirée du gaz de plasma est atteinte par l'ajustement combiné du débitmètre en entrée et de l'électrovanne de laminage en sortie. C'est alors que le plasma est déclenché mais le dépôt ne débute qu'après 30 minutes de stabilisation.

1.1.3. Le processus de dépôt

La pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron est un procédé relativement complexe qui engendre et met en jeu des processus physico-chimiques non encore entièrement élucidés. Ces processus restent un sujet d'études pour de nombreux scientifiques [6, 7] surtout lorsqu'ils révèlent un caractère réactif engendrant des radicaux produits par la réaction du plasma avec la cible. Cette technique dérive de la pulvérisation cathodique en tension continue de cible métalliques, modélisée en 1977 par Logan et al. [8]. La pulvérisation cathodique radiofréquence autorise en outre l'utilisation de cibles semi-conductrices ou isolantes.

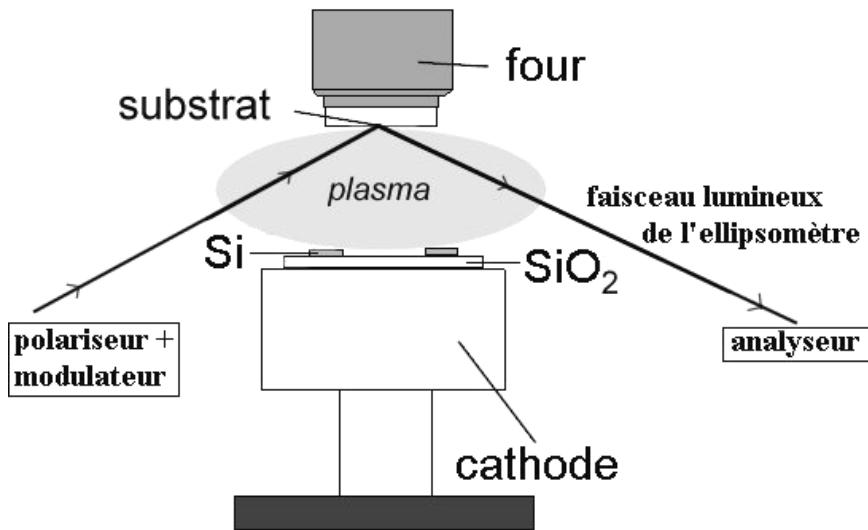


figure III-4 : Représentation schématique du système de pulvérisation cathodique. On distingue la cathode qui porte la cible de matériau à déposer, et l'anode constituée du porte-objets chauffant (four) qui supporte le substrat. La distance entre les électrodes est imposée par l'optimisation des mesures d'ellipsométrie.

La configuration des électrodes cathode (cible) et anode (porte-objets) est schématisée sur la figure III-4. Le fonctionnement de la pulvérisation radiofréquence a fait l'objet d'une description détaillée par Swann [9]. En cours de dépôt, le gaz de plasma luminescent et actif est confiné entre les électrodes sous l'effet du champ de la cathode magnétron. Nos dépôts sont réalisés avec une puissance radiofréquence (13,56 MHz) maintenue constante et la plus faible possible pour obtenir une vitesse de dépôt modérée et donc un film compact et de bonne qualité. Le plasma est amorcé par la tension radiofréquence en raison de la grande mobilité des électrons par rapport à celle des ions à la fréquence utilisée. Cette différence de mobilité se traduit par la forme particulière de la caractéristique courant-tension du plasma montrée sur la figure III-5-(a), similaire à celle d'une diode dans laquelle circulent des porteurs de mobilités très différentes. On constate sur la figure que durant la première demi-période négative de la tension radiofréquence V(t) imposée, le courant ionique accumulé est nettement inférieur au courant électronique accumulé au cours de la seconde demi-période positive de la tension V(t). Il s'ensuit que la charge globale accumulée sur une période est non nulle. Le couplage d'une électrode rf avec un condensateur permet de bloquer ces charges entraînant l'apparition d'une tension continue entre les électrodes. Cette tension se superpose à la tension radiofréquence V(t) et résulte en un déplacement du point de fonctionnement sur la caractéristique courant-tension, tendant à augmenter ou à diminuer l'un ou l'autre des deux

courants. Ce processus se poursuit de cycle en cycle jusqu'à ramener l'équilibre entre les deux courants (charge totale nulle) et résulte en un déplacement du point de fonctionnement jusqu'à une valeur V_0 (cf. figure III-5-(b)) qui est celle de l'autopolarisation évoquée plus haut. Durant ce régime d'équilibre, les électrons émis par la cathode vont entretenir le plasma par ionisation des atomes neutres d'argon.

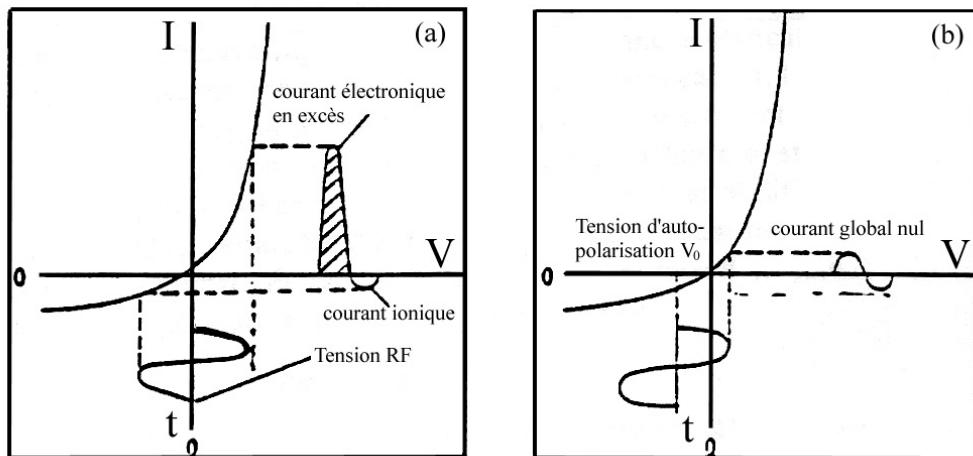


figure III-5 : Caractéristiques courant-tension entre les électrodes en présence d'un plasma radiofréquence. On montre les points de fonctionnement à l'instant initial (a) et à l'équilibre (b) (d'après [9]).

Les ions ainsi créés sont accélérés par la tension d'auto-polarisation vers la cathode, où ils heurtent la cible de silice et les plaquettes de silicium et arrachent des atomes ou amas d'atomes avec des énergies de quelques eV (voire quelques dizaines d'eV). Dans le domaine des faibles pressions utilisées, le libre parcours moyen est du même ordre de grandeur que la distance séparant les électrodes. Ceci permet à une fraction importante des atomes éjectés d'atteindre le substrat en ne subissant que quelques collisions avec des molécules neutres. La couche mince croît par l'accumulation de ces atomes à un rythme ajustable en jouant sur la puissance radiofréquence et/ou la pression du plasma. Ces paramètres ont cependant été maintenus constants à 60 W et $1,0 \times 10^{-2}$ Torr, respectivement, pour tous nos dépôts. Ces valeurs nous ont permis d'obtenir des couches homogènes et de bonne qualité, déposées à une vitesse de l'ordre de 1 à 5 nm/min.

La présence d'aimants permanents dans la cathode suivant la disposition schématisée par la figure III-6 génère des lignes de champ magnétique qui tendent à confiner les électrons du plasma en un mouvement circulaire entre les deux électrodes. Ceci augmente la probabilité

de collision avec les atomes d'argon et donc leur ionisation. Ces processus sont plus probables dans la région où les lignes de champs sont radiales, d'où une attaque préférentielle de la cible sur la couronne annulaire située entre les aimants, comme le montre la figure III-7. Le confinement du plasma se traduit également par une plus grande efficacité de pulvérisation par rapport à celle qui prévaut dans les systèmes conventionnels.

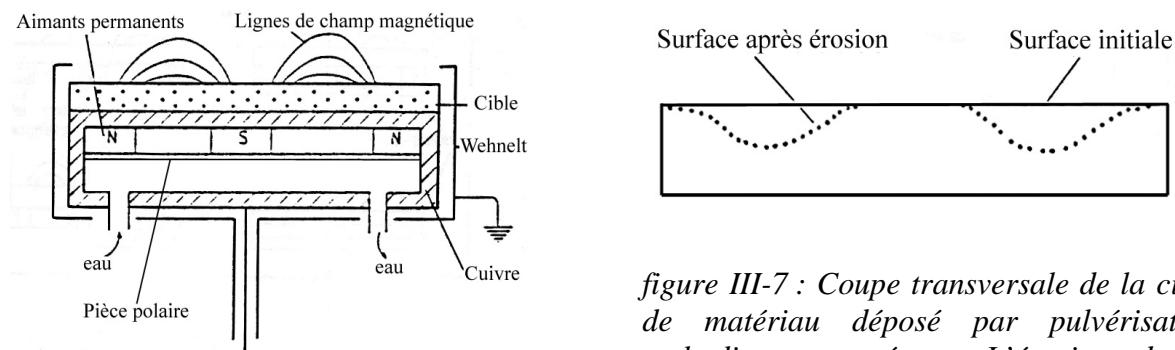


figure III-6 : Coupe transversale d'une cathode magnétron. On distingue les aimants permanents dont le champ magnétique améliore le rendement du dépôt (voir texte) (d'après [9]).

figure III-7 : Coupe transversale de la cible de matériau déposé par pulvérisation cathodique magnétron. L'érosion de la surface se fait préférentiellement au-dessus de la zone où le champ magnétique créé par les aimants est radial.

1.2. Le traitement thermique des échantillons

A leur sortie du réacteur, nos couches minces ont été soumises à un recuit sous flux gazeux dans un four tubulaire en quartz. La procédure suivie consiste à porter le four balayé par un gaz neutre tel que l'argon ou l'azote de pureté N60 (99,9999%) à la température désirée entre 900 et 1100°C avant d'introduire graduellement la nacelle portant les échantillons jusqu'au centre du four. Cette opération dure quelques minutes et évite aux couches des chocs thermiques qui pourraient les dégrader et les décoller du substrat. De plus, la progression lente des échantillons vers le centre du four où règne une température constante loin des deux bords, leur permet d'éviter la rampe de température qui constitue un élément d'incertitude dans la détermination de la durée du recuit. Celle-ci est chronométrée entre l'instant d'arrivée des couches au centre du four jusqu'à la coupure du courant de chauffage. Cette coupure est accompagnée d'une augmentation du flux gazeux pour accélérer le refroidissement et du retrait des échantillons jusqu'au bord du four où ils sont maintenus jusqu'à atteindre une température inférieure à 100°C.

2. Les techniques employées pour les caractérisations des couches minces

Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour établir les caractéristiques structurale, physico-chimique et optique de nos échantillons. Certains de ces outils d'analyse sont disponibles au laboratoire ou accessibles dans d'autres laboratoires sur le site. Outre le bâti de dépôt, notre laboratoire dispose d'un spectromètre de photoluminescence, d'un parc de microscopes électroniques conventionnel et en haute résolution, et d'un ellipsomètre spectroscopique couplé au bâti de dépôt. D'autre part, nous bénéficions d'un accès aisément au spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier et au spectrophotomètre de transmission optique du CIRIL, ainsi qu'aux profilomètres du GREYC ou de l'ENSI de Caen. Quant aux techniques de spectroscopie de diffusion Raman et de photoélectrons X, elles ont été mises à notre disposition par l'Université de Barcelone dans le cadre d'une collaboration (Action Intégrée Picasso) avec le Departament d'Electronica de ladite Université.

2.1. Spectroscopie de photoluminescence

L'étude des propriétés de photoluminescence des couches est incontournable dans la mesure où on s'attache à cerner les potentialités d'application de telles structures dans le domaine de l'optoélectronique. Le spectromètre de photoluminescence disponible au LERMAT permet de détecter les émissions d'énergie variant entre 0,70 et 2,54 eV induites par le faisceau d'un laser d'argon d'énergie 2,54 eV. Cette gamme d'énergie couvre une partie du spectre visible et du proche infrarouge. Nous rappelons le principe de la photoluminescence dans ce qui suit.

2.1.1. Principe de la photoluminescence

Un matériau est dit photoluminescent lorsqu'il est susceptible d'émettre des photons après avoir été excité par des photons incidents suffisamment énergétiques émis par une source extérieure. Pour des raisons évidentes, les photons réémis ont une énergie plus faible que celle des photons incidents.

L'observation de la recombinaison radiative des paires électrons-trous dans les semi-conducteurs nécessite d'abord l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ supérieure à la largeur de bande interdite E_g . Cette absorption de photon fait transiter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction avec création d'un trou dans la bande de valence. Les porteurs de charge perdent une partie de leur énergie (représentant approximativement l'excès de $h\nu$ par rapport à E_g) par thermalisation (création de phonons) qui ramène l'électron vers le bas de la bande de conduction et le trou vers le haut de la bande de valence. Ce processus de thermalisation est quasi instantané (10^{-12} - 10^{-13} seconde) et est donc beaucoup plus rapide que les processus de recombinaison.

La recombinaison de la paire électron-trou peut alors suivre deux voies différentes : radiative ou non radiative. Cette dernière est induite pas la présence de défauts de toute nature qui piègent l'un des porteurs. Certains défauts, par contre, peuvent jouer le rôle de centres de recombinaison radiative, telle que le NBOHC présenté dans le chapitre 2 [9]. On définit le

rendement quantique interne à partir de $\frac{\tau_R^{-1}}{\tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}}$ où τ_R^{-1} est la probabilité de recombinaison

radiative des porteurs de charge et τ_{NR}^{-1} la probabilité de piégeage d'un porteur par un défaut (τ représente la durée de vie des porteurs). La recombinaison radiative a lieu lorsque la probabilité τ_R^{-1} est plus importante que la probabilité τ_{NR}^{-1} de recombinaison non radiative. En tout état de cause, l'énergie du photon émis est inférieure à l'énergie du photon qui en est à l'origine.

2.1.2. Description du spectromètre de photoluminescence

Le spectromètre de photoluminescence disponible au LERMAT est schématisé sur la figure III-8.

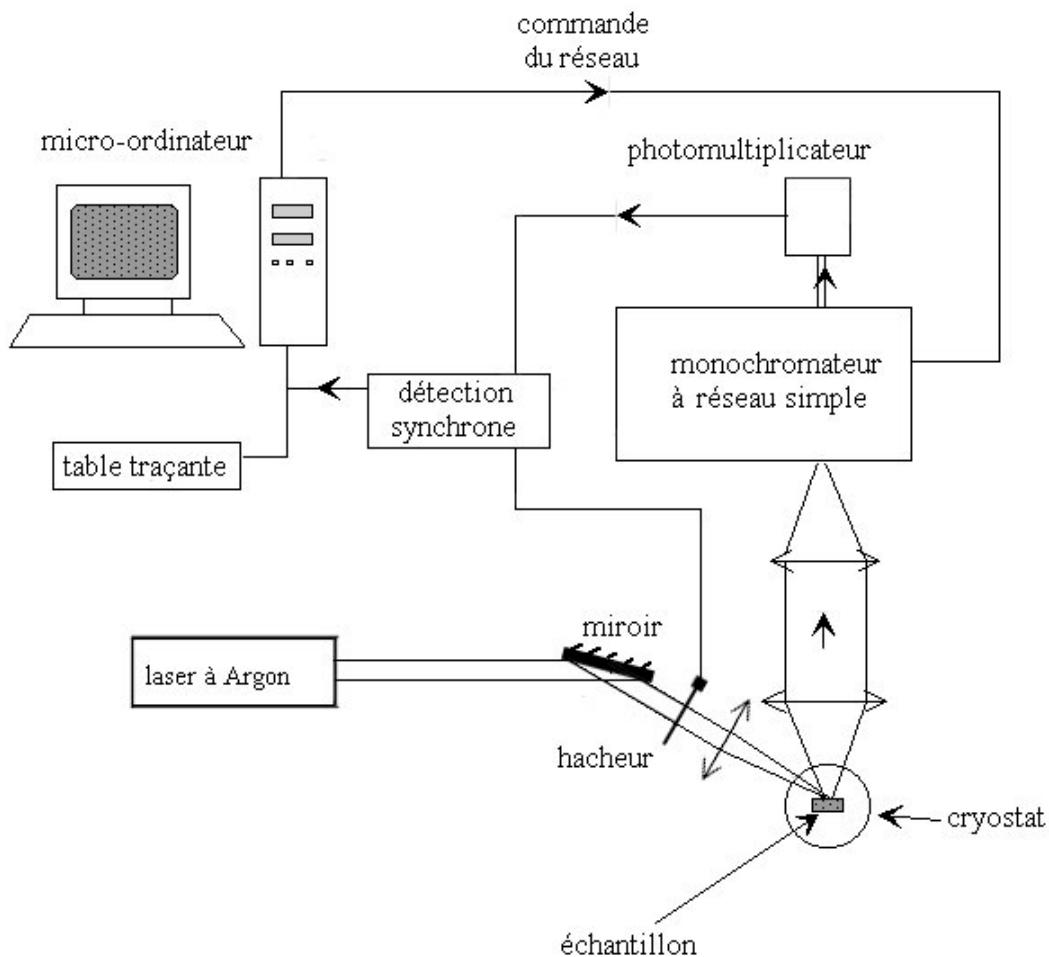


figure III-8 : Schéma du spectromètre de photoluminescence présent au LERMAT.

Ce spectromètre est composé des parties suivantes :

- Une source monochromatique, constituée d'un laser à Argon ionisé, dont on utilise la raie bleue intense à 488 nm (2,54 eV).
- Une série de lentilles collimatrices permettant de diriger le faisceau et le focaliser sur l'échantillon.
- Un cryostat, permettant des mesures entre l'ambiante et la température de l'hélium liquide (4K).
- Un monochromateur de focale 1 mètre à réseau de 1200 traits/mm (Jobin-Yvon THR1000).
- Un détecteur qui peut être un photomultiplicateur à cathode GaAs (RCA C31074) pour la partie visible du spectre (400–800 nm), ou un détecteur Ge refroidi à l'azote liquide (NorthCoast EO 817) pour la partie infrarouge (800-1800 nm).

- Un système de filtrage du signal, comportant un hacheur et une détection synchrone (Princeton Applied Research, Modèle 126).
- Un ordinateur qui permet, d'une part, la commande de la rotation du réseau du monochromateur et, d'autre part, l'enregistrement numérique du signal à la sortie de la détection synchrone.

La courbe de réponse du système de détection dans le domaine du visible a été déterminée par la mesure du spectre d'une lampe en tungstène calibrée. Les spectres des échantillons ont été alors systématiquement corrigés. Par ailleurs, l'intensité relative de la photoluminescence des échantillons est estimée par la mesure systématique du spectre d'un même échantillon pris comme « référence » auquel on a attribué l'indice 1000 d'intensité de luminescence par unité d'épaisseur (l'absorption du faisceau incident par l'échantillon est faible).

Enfin, signalons que quelques échantillons type ont été caractérisés au Departament d'Electronica de l'Université de Barcelone à l'aide d'un dispositif de mesure analogue, mais avec une source excitatrice constituée d'un laser He-Cd émettant une raie dans l'ultraviolet à 325 nm (3,81 eV).

2.1.3. Mesure de la durée de vie de photoluminescence

Nous avons également réalisé des mesures de durées de vie radiative en procédant à l'analyse de la décroissance temporelle du signal de photoluminescence. Nous avons pour cela eu recours à un spectromètre spécifique, mis à notre disposition par A. Braud du CIRIL, et qui présente les caractéristiques suivantes :

- source d'excitation : laser YAG Nd³⁺ triplé en fréquence (Spectron), émettant des impulsions lumineuses d'énergie $E = 3,50$ eV à la fréquence de 10Hz pour des impulsions longues de 6 ns d'une puissance de 60 mJ. Ce laser est couplé à un oscillateur paramétrique optique (GWU) capable de créer deux photons à partir d'un seul. L'énergie E_1 d'un photon est modulable entre 0,50 eV et 3,10 eV, l'autre photon ayant alors pour énergie E_2 représentant la différence $E - E_1$. La puissance de l'impulsion laser est alors de 15 mJ.

- détection : monochromateur de focale 0,25m à réseau simple de 600 traits/mm (Oriel) suivi d'un photomultiplicateur Hamamatsu 3896. Le signal préamplifié est envoyé sur un oscilloscope numérique SEFRAM dont la bande passante est de 200 MHz.

Le spectre de décroissance de photoluminescence est mesuré en fixant au faisceau laser exciteur la même énergie (2,54 eV) que celle employée pour les mesures classiques. Le monochromateur est lui réglé à 800 nm (1,55 eV) voisin du maximum de photoluminescence de nos films. Ce système permet de mesurer des durées de vie radiative inférieures à 10 ns. Le rapport signal sur bruit est amélioré en moyennant le signal sur 256 impulsions du laser.

2.2. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique non destructive, non perturbatrice et non contaminante qui permet de déterminer les paramètres optiques de nos échantillons ainsi que leur épaisseur. L'ellipsomètre disponible au LERMAT est un appareil UVISEL Jobin-Yvon à modulation de phase dont l'intervalle de mesure spectrale s'étend de 1,5 à 5 eV. Couplé au bâti de pulvérisation, l'angle d'incidence du faisceau avec l'échantillon est géométriquement fixé à 66,7°.

Le principe de l'ellipsométrie spectroscopique consiste à analyser la variation de la polarisation du faisceau lumineux incident après sa réflexion à la surface de l'échantillon. Le spectromètre à modulation de phase que nous avons permis d'envoyer sur l'échantillon un faisceau de polarisation elliptique connue. La différence entre les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire entraîne une modification de l'ellipse de polarisation dont l'analyse permet de remonter aux propriétés optiques de la couche [11]. Après un rappel des définitions des paramètres optiques d'un solide, nous donnerons une description succincte de l'ellipsométrie et de la modélisation de ses spectres. Une description plus complète de cet outil est donnée en annexe.

2.2.1. Les grandeurs optiques

L'ellipsométrie spectroscopique permet d'obtenir en premier lieu les spectres en fonction de l'énergie E des grandeurs optiques des matériaux : la fonction diélectrique complexe $\underline{\epsilon}(E)$, l'indice complexe $\underline{N}(E)$, le coefficient d'absorption $\alpha(E)$, ou encore coefficient de réflexion $R(E)$, de transmission $T(E)$, etc..., des grandeurs non indépendantes les unes des autres. La fonction diélectrique complexe représente la réponse d'un matériau à une excitation électrique. De forme tensorielle dans le cas général, elle se réduit à une fonction scalaire dans le cas d'un solide de symétrie suffisante (isotrope ou cubique) et lie le vecteur déplacement électrique \vec{D} et le vecteur champ électrique de l'onde incidente \vec{E} par la relation :

$$\vec{D} = \underline{\epsilon}(E) \vec{E} \quad (\text{III-1.})$$

La connaissance de la fonction diélectrique complexe $\underline{\epsilon}(E)$ d'un matériau permet de remonter à toutes ses grandeurs optiques. On peut écrire $\underline{\epsilon}(E)$ sous la forme suivante :

$$\underline{\epsilon}(E) = \epsilon_r(E) - i\epsilon_i(E) \quad (\text{III-2.})$$

L'indice complexe $\underline{N}(E)$ est défini par l'indice de réfraction $n(E)$ et le coefficient d'extinction $k(E)$ au travers de la relation :

$$\underline{N}(E) = n(E) - ik(E) \quad (\text{III-3.})$$

En outre, l'indice complexe $\underline{N}(E)$ et la fonction diélectrique $\underline{\epsilon}(E)$ sont liées par la relation :

$$\underline{N}^2(E) = \underline{\epsilon}(E) \quad (\text{III-4.})$$

Ceci nous permet d'écrire les relations suivantes entre les parties réelles et imaginaires de $\underline{N}(E)$ et $\underline{\epsilon}(E)$:

$$\begin{cases} \epsilon_r(E) = n^2(E) - k^2(E) \\ \epsilon_i(E) = 2n(E)k(E) \end{cases} \quad (\text{III-5.})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(E)$ du matériau est défini par la relation :

$$\alpha(E) = \frac{2E \cdot k(E)}{\hbar c} \quad (\text{III-6.})$$

où \hbar est la constante de Planck réduite et c la vitesse de la lumière dans le vide.

2.2.2. Principe de l'ellipsométrie

Comme nous l'avons souligné auparavant, l'ellipsométrie est une technique qui permet d'obtenir la réponse optique du matériau en étudiant la modification de l'ellipse de polarisation du faisceau incident par la réflexion de ce faisceau sur la surface de l'échantillon. Cette variation est due à la différence entre les coefficients complexes de réflexion parallèle r_p et perpendiculaire r_s au plan d'incidence du faisceau sur le matériau.

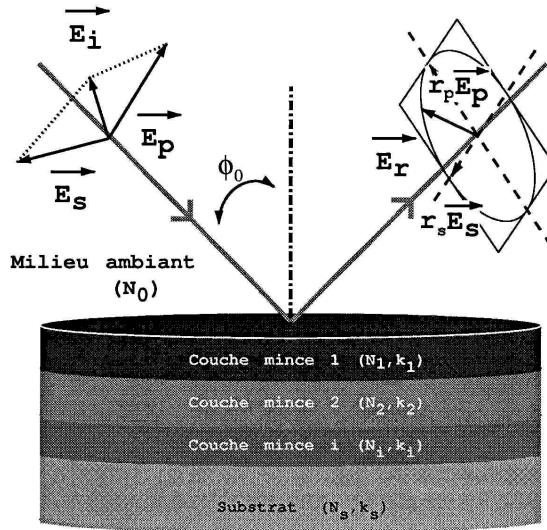


figure III-9 : Trajet et modification de la polarisation de la lumière lors de la réflexion sur l'échantillon de coefficients r_p et r_s . \vec{E}_i et \vec{E}_r sont les champs électriques des ondes incidentes et réfléchies, respectivement. \vec{E}_p et \vec{E}_s sont les composantes de l'onde incidente parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, respectivement. Les coefficients N_i et k_i sont respectivement les indices de réfraction et les coefficients d'extinction des milieux i .

L'ellipsométrie permet de déterminer le rapport $\rho = r_p/r_s$, qui dépend de la longueur d'onde du faisceau incident. La connaissance de cette grandeur complexe permet de remonter, soit en utilisant des spectres de références et l'approximation du milieu effectif de Bruggemann, soit en s'appuyant sur des modèles de dispersion, à différents paramètres optiques tels que l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, et les autres quantités qui en découlent. À côté de l'épaisseur, le rapport ρ permet également la détermination de certaines caractéristiques structurales telles que la porosité, le degré de cristallisation ou la fraction amorphe. Le principe de l'ellipsométrie et ses applications sont détaillés par B. Drévillon qui rappelle certaines applications types [12] ; son schéma est reporté dans la figure III-9.

Le coefficient ρ est habituellement écrit sous la forme suivante :

$$\rho = r_p / r_s = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (\text{III.7.})$$

où Ψ et Δ sont appelés angles ellipsométriques.

Dans le cas d'un film mince semi-transparent tel que celui schématisé sur la figure III-10, le coefficient ρ est égal à [13] :

$$\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta) = \frac{r_{p,01} + r_{p,12} \exp(-2i\beta)}{1 + r_{p,01}r_{p,12} \exp(-2i\beta)} * \frac{1 + r_{s,01}r_{s,12} \exp(-2i\beta)}{r_{s,01} + r_{s,12} \exp(-2i\beta)} \quad (\text{III.8.})$$

où $r_{p,ij}$ et $r_{s,ij}$ sont les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire de Fresnel des dioptres plans i/j , et $\beta = 2\pi \left(\frac{d_1}{\lambda} \right) N_1 \cos \Phi_1$ est un facteur de phase dépendant de la longueur d'onde λ , de l'indice N_1 du film, de son épaisseur d_1 et de l'angle d'incidence Φ_1 du faisceau à l'interface film / substrat.

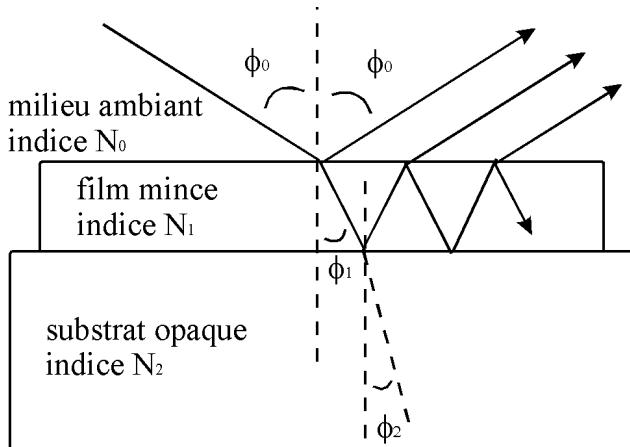


figure III-10 : Réflexion d'un faisceau lumineux par un film mince semi-transparent déposé sur un substrat opaque.

Contrairement aux milieux semi-infinis, les films que nous élaborons sont semi-transparents et ont une épaisseur comparable à la longueur d'onde du faisceau incident, ce qui entraîne l'apparition d'oscillations dans les spectres ($\Psi-\Delta$). A cause de trop nombreux paramètres en jeu, il n'est pas possible de déterminer directement le spectre de l'indice complexe $N_1(E)$ du film à partir des seuls spectres de ψ et Δ . Pour y parvenir, il faut procéder à une modélisation des spectres qui passe par l'ajustement de paramètres structuraux par minimisation de l'écart selon la méthode des moindres carrés (algorithme de Marquadt-Levenberg).

2.2.3. Analyse des résultats d'ellipsométrie

Les spectres (Ψ - Δ) des échantillons semi-transparents ne permettent pas de remonter directement aux spectres des grandeurs optiques de l'échantillon. Pour les obtenir, on s'attache à extraire les informations fournies par les réflexions multiples dues au substrat, en utilisant l'une des deux méthodes décrites ci-dessous.

2.2.3.1. Approximation du milieu effectif

Ce type de modélisation permet de déterminer la composition de l'échantillon en utilisant une bibliothèque de spectres (Ψ - Δ) de référence. L'approximation du milieu effectif (ou Effective Medium Approximation : EMA) initiée par Bruggemann [14] est basée sur la relation de Clausius-Mossoti traduisant l'additivité des polarisabilités des composants d'un matériau. Il est possible de déduire l'indice du milieu composite constitué du matériau hôte et des inclusions à partir de l'équation fondamentale suivante :

$$\frac{\epsilon_e - \epsilon_m}{\epsilon_e + 2\epsilon_m} = \sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \quad (\text{III.9.})$$

où ϵ_e est la permittivité diélectrique du milieu effectif.

ϵ_m est la permittivité diélectrique du milieu hôte sans les inclusions sphériques.

ϵ_i est la permittivité diélectrique des inclusions de matériau i

f_i est la fraction atomique de chaque matériau i .

Comparée à d'autres variantes de ce modèle (Lorentz-Lorenz, Maxwell-Garnett), on a constaté expérimentalement que l'approche de Bruggemann est la plus adaptée à la modélisation de nos échantillons. En choisissant $\epsilon_m = \epsilon_e$, le modèle devient auto-cohérent et admet pour hypothèse un milieu effectif constitué du mélange de tous les matériaux i . L'équation décrivant l'EMA se simplifie donc et devient :

$$\sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} = 0 \quad (\text{III.10.})$$

Parmi les composantes du film on fait souvent intervenir la fraction de vide. Le vide est alors représenté de la même façon que toutes les autres composantes matérielles mais son spectre de référence consiste en un couple de valeurs $(\epsilon_0, 0)$. La reproduction des spectres expérimentaux est obtenue par l'ajustement des paramètres représentant les fractions de

chaque composante ainsi que l'épaisseur de la ou des couches composant le film via un calcul itératif.

La seule contrainte pour l'application de cette méthode réside dans le fait qu'au départ, il faut avoir une bonne idée de la composition de l'échantillon. Par ailleurs, l'utilisation de l'approximation du milieu effectif suppose remplie la condition suivante : la dimension des inclusions doit être plus grande que la distance inter-atomique, mais plus petite que la longueur d'onde du faisceau sonde. Cette taille doit être donc inférieure à environ 100 nm, afin de ne pas avoir à prendre en considération des phénomènes tels que la diffusion de l'onde incidente. Elle nécessite en outre que les lois de dispersion de référence de chacune des composantes soient invariantes avec la taille des inclusions. Enfin, aucune réaction chimique n'est supposée avoir eu lieu entre les composantes.

2.2.3.2. Modèles de dispersion

La seconde approche généralement suivie pour la modélisation des échantillons a consisté à adopter des expressions analytiques décrivant l'indice et le coefficient d'extinction du matériau déposé. Parmi les nombreuses expressions existantes (Cauchy, Classique, Sellmeier, Tauc-Lorentz...), nous avons privilégié celle qui décrit la loi de dispersion dans un matériau amorphe due à Forouhi et Bloomer [15]. Ce modèle a été développé à l'origine pour rendre compte des propriétés optiques de matériaux amorphes semi-conducteurs et isolants. Nous avons déterminé que cette représentation s'adaptait bien à nos matériaux.

Les lois de dispersion de Forouhi-Bloomer pour le coefficient d'extinction $k(E)$ et l'indice de réfraction $n(E)$ sont :

$$\begin{cases} k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C} & \text{si } E > E_g; k(E) = 0 & \text{si } E < E_g \\ n(E) = \sqrt{\epsilon_\infty} + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C} \end{cases} \quad (\text{III.11.})$$

où E est l'énergie de l'onde en eV

$$\left\{ \begin{array}{l} B_0 = \frac{A}{Q} \left[-\frac{B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right] \\ C_0 = \frac{A}{Q} \left[(E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2E_g C \right] \\ Q = \frac{1}{2} \sqrt{4C - B^2} \end{array} \right.$$

Outre l'épaisseur de la couche, les paramètres d'ajustement sont ε_∞ , A , B , C , et E_g .

L'avantage de cette approche est qu'elle permet d'obtenir la réponse optique de l'échantillon sous forme analytique, sans la contrainte imposée de l'approximation du milieu effectif. Cependant on perd le sens physique lié à l'estimation de la composition de l'échantillon.

2.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge.

La spectroscopie d'absorption infrarouge permet l'étude des liaisons de type hétéropolaire dans le matériau. Cette technique est donc sensible à la nature, à la concentration et aux configurations des atomes de soluté en liaison avec la matrice. Le dispositif avec lequel les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus est un spectromètre à transformée de Fourier de type Nicolet 750-II. Les mesures ont été réalisées sur des couches déposées sur substrat silicium dans le domaine des nombres d'onde compris entre 500 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Un substrat vierge poli sur les deux faces a servi de référence et toutes les mesures ont été effectuées à la température ambiante sous incidence normale ou sous un angle d'incidence de 65° (angle de Brewster de l'interface silice/silicium). Cette dernière configuration permet de minimiser les pertes d'intensité par réflexion, alors que la première nous affranchit des modes longitudinaux de vibration (effet Berremann [16]).

Le principe de la spectroscopie d'absorption infrarouge repose sur l'absorption résonante d'un photon infrarouge par une vibration caractéristique du moment dipolaire d'une liaison. Les niveaux vibrationnels d'une liaison s'apparentent à ceux d'une molécule et sont donc similairement quantifiés. Dans le cas de nos échantillons de silice enrichie en silicium, seules les liaisons hétéropolaires Si-O présentent un moment dipolaire efficace, en comparaison à celui des liaisons de type homopolaire telles que Si-Si qui n'en ont pas. Parmi

les différents modes relatifs à la vibration de la liaison Si-O, les plus efficaces sont les modes optiques d'elongation asymétrique suivants :

- transverse optique TO_3 situé vers 1080 cm^{-1}
- longitudinal optique LO_3 situé vers 1250 cm^{-1}
- transverse optique TO_4 situé vers 1150 cm^{-1}
- longitudinal optique LO_4 situé vers 1125 cm^{-1}

L'évolution de chacun de ces pics a été soigneusement examinée tout au long de ce travail. Les variations de leurs intensités et de leurs positions nous renseignent sur la qualité de la couche de silice, en termes de degré de désordre et d'écart éventuel à la stoechiométrie. Plus précisément, les modes $\text{TO}_3\text{-LO}_3$ sont des modes de vibration qualifiés de « purs », car ils concernent les liaisons Si-O de la maille élémentaire tétraédrique de la silice. En revanche, les modes optiques $\text{TO}_4\text{-LO}_4$ ont été associés par Kirk [17] à des liaisons Si-O qualifiées de « hors phase », car l'un des atomes impliqués dans de telles liaisons occupe une position intersticielle par rapport aux sites du tétraèdre. Ces modes « O_4 » sont quasiment absents dans le quartz cristallin en raison de l'ordre à grande distance qui prévaut dans cette structure, et où peu de sites interstitiels sont occupés. Ces derniers sont, par contre, très nombreux dans la silice amorphe, où seul prévaut un ordre à courte distance. Il en résulte une disposition aléatoire des tétraèdres SiO_4 qui donne un plus grand nombre de sites interstitiels occupés, d'où une augmentation de l'intensité des pics « O_4 ».

Certains auteurs (Pai et al. [18], Nakamura et al. [19], Kanzawa et al. [20]) ont déterminé qu'il existait une relation linéaire entre la position en nombre d'onde v du pic TO_3 et le rapport x ($0 < x < 2$) des concentrations d'oxygène et de silicium ($x = [\text{O}]/[\text{Si}]$) dans le film homogène SiO_x . Pai et al. [18] ont établi la relation suivante pour déterminer l'écart à la stoechiométrie de leur couche de silice enrichie en silicium :

$$v = 965 + 50x \text{ (en } \text{cm}^{-1}) \quad (\text{III.12.})$$

Moreno et al. [21] ont montré que la position du pic TO_3 est aussi fonction de l'épaisseur du film. Pour leur silice thermique, le pic TO_3 varie quasi-linéairement de 1070 à 1095 cm^{-1} lorsque l'épaisseur de leur couche varie de 10 à 800 nm . C'est pourquoi nous avons estimé que la loi de Pai ne s'applique pas à nos échantillons dans la mesure où ceux-ci ne présentent pas tous la même épaisseur. Nous allons donc nous contenter de comparer nos

spectres à ceux de la silice thermique afin d'estimer qualitativement l'écart à la stoechiométrie des matrices de silice de nos couches (à l'exclusion des nanograines de silicium éventuels).

2.4. Microscopie électronique en transmission

La précipitation éventuelle du silicium en excès a été observée en section transverse à l'aide d'un microscope électronique en transmission de haute résolution de type Topcon 002B ayant une résolution spatiale 0,18 nm. Les observations effectuées par F. Gourbilleau ont été précédées d'un long et délicat travail de préparation des échantillons. Deux lamelles de dimensions $3 \times 2 \text{ cm}^2$ ont été découpées sur l'échantillon à l'aide d'une scie diamantée puis collées face à face du côté dépôt avant d'être insérées dans un support cylindrique évidé en laiton et puis soumis par la suite à un étuvage à 80°C pendant douze heures. L'assemblage est alors découpé en fines rondelles de 300 µm d'épaisseur à l'aide d'une scie diamantée. Chaque rondelle est ensuite amincie au moyen de papier abrasif jusqu'à une épaisseur de 100 µm. Elle est ensuite *dimplée*, une opération qui consiste à éroder mécaniquement une cavité hémisphérique sur chacune des deux faces de la rondelle par les mouvements combinés d'une roue d'abrasion et de rotation de l'échantillon, jusqu'à l'obtention d'une épaisseur de 10 µm au centre. Chaque abrasion est suivie d'un polissage avec une suspension liquide contenant une poudre d'alumine de 0,05 µm. La rondelle est enfin soumise à un amincissement ionique suivant une direction inclinée de 10 ou 15 degrés par rapport à l'horizontale. Les ions argon du faisceau sont accélérés par une tension de 4,5 kV dans un appareil de type GATAN.

L'image observée en microscopie électronique à transmission est formée par la diffusion élastique à travers l'échantillon d'électrons fortement accélérés par une tension de 200 keV. La formation de l'image peut être décrite par une double transformation de Fourier de la fonction d'ondes des électrons à la sortie du matériau. La première transformée de Fourier conduit à la figure de diffraction à l'infini observée dans le plan focal objet ; elle est constituée par un ensemble de taches correspondant aux nœuds du réseau. Ces réflexions se comportent par la suite comme des sources secondaires qui, par interférence, donnent naissance à l'image dans le plan focal image de l'objectif.

2.5. Mesures de profilométrie

Nous avons procédé à la mesure de l'épaisseur de quelques-unes de nos couches par la technique de profilométrie afin de vérifier la fiabilité des valeurs obtenues par spectroscopie ellipsométrique. Le principe, illustré sur la figure III-11 consiste à déplacer un stylet sur l'ensemble substrat-film, conduisant à la détermination de l'épaisseur du dépôt, par comparaison de son niveau à celui du substrat pris comme référence. Nous avons pour cela utilisé deux profilomètres mis à notre disposition par C. Gunther du GREYC et F. Callebert du Département de Création Industrielle de l'ENSI de Caen. Lorsque le parcours limité du stylet n'autorise pas la mesure de l'épaisseur tout le long du dépôt, et particulièrement au centre de celui-ci, nous avons cherché à créer un niveau de référence définissant l'origine des altitudes tout près du centre. Nous y sommes parvenus en procédant à l'attaque chimique de nos échantillons à l'aide d'acide fluorhydrique, sur une surface non recouverte par de la résine. La bande de silice laissée à nu est attaquée jusqu'au substrat de silicium qui sert de niveau de référence lors du balayage de la surface par le stylet du profilomètre.

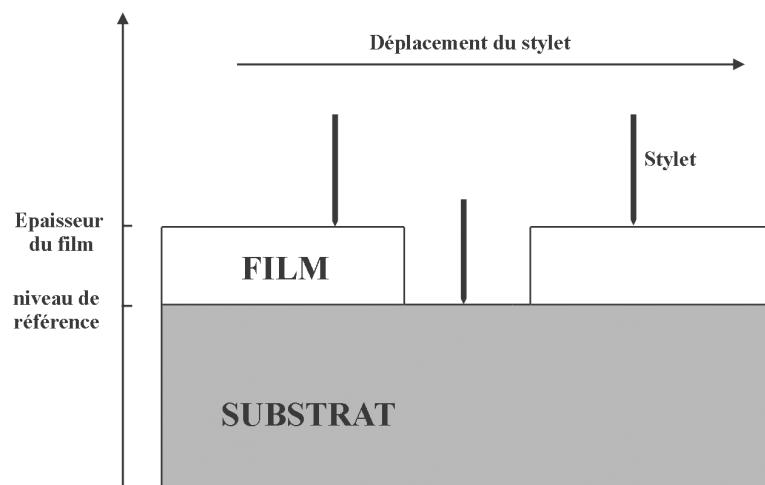


figure III-11 : Déplacement du stylet du profilomètre en travers l'échantillon. Une bande du film a été dissoute à l'acide fluorhydrique jusqu'au substrat afin d'obtenir un niveau de référence pour déterminer l'épaisseur de l'échantillon.

2.6. Spectrophotométrie optique

Les mesures de transmission optique ont été réalisées à l'aide du spectrophotomètre à double faisceau mis à notre disposition par le CIRIL. Elles permettent de remonter aux

grandeurs optiques de l'échantillon semi-transparent déposé sur substrat transparent, en utilisant la méthode de calcul proposée par Manifacier et al. [22] reprise par Swanepoel [23] et que nous avons adaptée pour l'étude de nos films. Cette technique nous permettra de vérifier la validité des résultats obtenus par spectroscopie ellipsométrique.

Le spectrophotomètre utilisé était de type Perkin-Elmer Lambda 9, et nos mesures ont été effectuées sur la gamme de longueur d'onde 300–3000 nm. Le dispositif fonctionne sur le principe de la comparaison de faisceaux : le faisceau provenant de la source lumineuse (lampe à iodé) est séparé en deux de façon à ce qu'une moitié traverse l'échantillon tandis que l'autre moitié sert de référence. La différence entre les deux intensités collectées par un détecteur PbS constitue le spectre de transmission optique.

2.7. Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une technique très sensible qui présente une réelle efficacité dans la détection des liaisons homopolaires ; elle est donc un complément indispensable de la technique de spectroscopie d'absorption infrarouge.

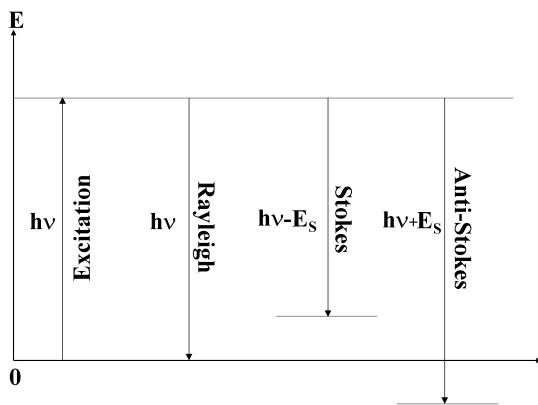


figure III-12 : Principe de la diffusion Raman : après avoir excité un niveau virtuel dans le matériau, le photon $h\nu$ peut être soit réémis sans perte d'énergie (diffusion Rayleigh), soit diminué (raie Stokes) ou augmenté (raie Anti-Stokes) d'une quantité E_S qui est l'énergie d'un niveau vibrationnel caractéristique d'une liaison chimique dans le matériau.

Alors que l'absorption infrarouge met en jeu les variations du moment dipolaire entre les deux atomes d'une liaison, la diffusion Raman résulte de l'interaction du photon incident avec un ou plusieurs phonons optiques du réseau associés à des niveaux vibrationnels.

L'énergie d'un photon diffusé est alors diminuée ou augmentée de celle du phonon, par émission (raie Stokes) ou absorption (raie anti-Stokes) de ce quantum d'énergie, respectivement, tel qu'illustré dans la figure III-12. Le niveau vibrationnel étant associé de façon univoque à une liaison chimique, cette technique permet de mettre en évidence l'éventuelle existence de liaison de type Si-Si dans nos films minces, dont la raie pour l'ordre cristallin est de forme lorentzienne située à 520 cm^{-1} .

Nos spectres de diffusion Raman ont été réalisés sur les films déposés sur quartz à l'aide du dispositif mis à notre disposition par le Departament d'Electronica de l'Université de Barcelone. Ce spectromètre est un appareil Jobin-Yvon T64000 fonctionnant en mode soustraction des spectres. Le faisceau d'excitation est la raie à 488 nm d'un laser à argon de puissance 5 Watts. L'excitation par le laser et la collection de la lumière diffusée se font dans la configuration de rétrodiffusion à travers l'objectif ($\times 100 /0,95$) d'un microscope optique conventionnel. Le diamètre du spot sur l'échantillon est de $0,7 \mu\text{m}$. La lumière diffusée est collectée par un système optique et dirigée vers un double monochromateur pour filtrer la raie Rayleigh.

La composante cristalline, lorsqu'elle existe, a été analysée à l'aide du modèle de la longueur de corrélation [24] qui stipule que la fonction d'onde des phonons du réseau est partiellement confinée dans un volume fini. Ainsi, la partie spatiale de cette fonction d'onde est pondérée par un facteur multiplicatif qui tend à localiser le mode à l'intérieur d'un espace fini. En admettant une longueur de corrélation L_c constante dans le volume diffusant, l'intensité Raman du premier ordre due à la composante cristalline du matériau est :

$$I(\omega) \propto \int_0^{\frac{2\pi}{a_0}} \frac{|C(q)|^2 4\pi q^2 dq}{[\omega - \omega(q)]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} \quad (\text{III.13.})$$

où a_0 est le paramètre de maille du silicium cristallin et Γ_0 est la largeur à mi-hauteur du pic du premier ordre Raman du silicium monocristallin.

Le facteur de pondération $C(q)$ de la diffusion pour un vecteur d'onde q est donné par :

$$|C(q)|^2 \propto \exp\left[\frac{q^2 L_c^2}{8}\right] \quad (\text{III.14.})$$

Selon Sui et al. [25], la relation de dispersion $\omega(q)$ des phonons pour des cristallites de forme sphérique s'écrit :

$$\omega(q) = \omega_p - 120 \left(\frac{q}{q_0} \right)^2 \quad (\text{III.15.})$$

où ω_p est la fréquence du pic Raman du premier ordre du silicium monocristallin en l'absence d'effets dus au désordre ($\omega_p = 521,4 \text{ cm}^{-1}$) et $q_0 = \frac{2\pi}{a_0}$.

Les expressions III.13., III.14. et III.15. nous permettent de reproduire avec une bonne précision le pic expérimental dû à la composante cristalline du matériau et de déduire ainsi une valeur de la longueur de corrélation L_c que l'on peut assimiler à la taille moyenne des nanocristaux de silicium. N'ayant pas constaté de déplacement du pic Raman, nous avons estimé négligeable toute contrainte résiduelle dans le matériau.

2.8. Spectroscopie de photoélectrons X

La technique spectroscopie de photoélectrons X a été également mise à notre disposition par le Departament d'Electronica de l'Université de Barcelone. Cette technique permet l'identification des éléments présents dans un échantillon ainsi que leur configuration. Son principe peut être décrit comme suit : lorsqu'un matériau est éclairé avec une source monochromatique de rayon X d'énergie $h\nu$, des électrons des couches atomiques profondes peuvent être éjectés avec une énergie cinétique E_{cin} , conformément à la loi de conservation de l'énergie :

$$h\nu = E_{\text{cin}} + E_l(e^-) \quad (\text{III.16.})$$

où $E_l(e^-)$ est l'énergie de liaison de l'électron sur son niveau d'énergie, et qui est caractéristique de l'atome auquel il a appartenu.

Nos échantillons ont été irradiés par un faisceau X provenant d'une cathode d'aluminium émettant un pic de photons d'énergie $h\nu = 1486,6 \pm 0,2 \text{ eV}$. Connaissant $h\nu$, on mesure E_{cin} à l'aide d'un analyseur (déflecteur électrostatique hémisphérique couplé à un « channeltron » multipliant le signal électronique par un facteur 10^8). On en déduit $E_l(e^-)$ et on identifie ainsi l'atome d'origine de l'électron. Les niveaux électroniques qui nous intéressent sont le niveau 1s de l'oxygène et le niveau 2p du silicium caractérisés par des énergies de

liaison de 532 eV et de 99 eV, respectivement. La détermination des concentrations relatives des deux éléments est réalisée à partir des aires des spectres 1s de l'oxygène et 2p du silicium après correction par leurs facteurs de sensibilité qui dépend de la section efficace d'interaction des photons X propre à chaque élément.

Cette technique nous a permis de déterminer le rapport O/Si de nos films, afin de vérifier les valeurs obtenues à partir de la modélisation de nos spectres d'ellipsométrie.

Références du chapitre 3

1. S. Hayashi, T. Nagareda, Y. Kanzawa et K. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 3840 (1993)
2. K. Kohno, Y. Osaka, F. Toyomura et H. Katayama, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 6616 (1994)
3. Q. Zhang, S.C. Bayliss et D.A. Hutt, Appl. Phys. Lett. **66**, 1977 (1995)
4. G. E. Jellison Jr et F.A. Modine, Phys. Rev. **B 27**, 7466 (1983)
5. P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Viña et M. Cardona, Phys. Rev. **B 36**, 4821 (1987)
6. J. Liu, G. L. Huppert et H.H. Sawin, J. Appl. Phys. **68**, 3916 (1990)
7. P. Miller et M.E. Riley, J. Appl. Phys. **82**, 3689 (1997)
8. J.S. Logan, J. H. Keller et R.G. Simmons, J. Vac. Sci. Technol. **14**, 92 (1977)
9. S. Swann, Phys. Technol. **19**, 67 (1988)
10. S.M. Prokes et O.J. Glembocki, Phys. Rev. **B 49**, 2238 (1994)
11. N. Layadi, Thèse de l'École Polytechnique (1994)
12. B. Drévillon, Prog. Cryst. Growth Charact. Mat. **27**, 1 (1993)
13. R.M.A. Azzam et N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam (1977)
14. A.G. Bruggemann, Ann. Phys. (Leipzig) **24**, 636 (1935)
15. A.R. Forouhi et I. Bloomer, Phys. Rev. **B 34**, 7018 (1986)
16. D.W. Berreman, Phys. Rev. **130**, 2193 (1963)
17. C.T. Kirk, Phys. Rev. **B 38**, 1255 (1988)
18. P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi et G. Lukovsky, J. Vac. Sci. Tech. **A 4**, 689 (1986)
19. M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami, Y. Itoh et T. Nozaki, Solid State Commun. **50**, 1079 (1984)
20. Y. Kanzawa, S. Hayashi et K. Yamamoto, J. Phys. : Condens. Matter **8**, 4823 (1996)
21. J.A. Moreno, B. Garrido, J. Samitier et J.R. Morante, J. Appl. Phys. **81**, 1933 (1996)
22. J.C. Manifacier, J. Gasiot et J.P. Fillard, J. Phys. E : Sci. Instrum. **9**, 1002 (1976)
23. R. Swanepoel, J. Phys. E : Sci. Instrum. **16**, 1214 (1983)
24. P.M. Fauchet et I.H. Campbell, Critical Reviews in Solid State and Material Sciences **14**, 579 (1988)
25. Z. Sui, P.P. Leong, I.P. Herman, G.S. Higashi et H. Temkin, Appl. Phys. Lett. **60**, 2086 (1992)

Chapitre 4

Étude des propriétés optiques et structurales

Chapitre 4 : Étude des propriétés optiques et structurales

Au chapitre 1, nous nous sommes efforcés de rendre compte des principales propriétés structurales et photoluminescentes d'un certain nombre de nanostructures à base de silicium dont la caractéristique commune réside en une émission dans le visible détectée à température ambiante. Cependant, ces nanostructures diffèrent sur plusieurs points tels que les conditions d'élaboration, les traitements thermiques et les méthodes d'analyse, sans oublier les diverses formes qu'elles peuvent présenter : granulaire, filamentuse ou plane. Par conséquent, il n'est pas surprenant qu'une telle diversité ait abouti à des divergences dans les conclusions qui rendent, par voie de conséquence, toute synthèse quasiment impossible, surtout lorsqu'elle concerne le nombre colossal de données disponibles dans la littérature. Cette situation s'est traduite par l'émergence de multiples modèles d'explication que nous avons décrits rapidement au chapitre 2.

Dans le but de faire la part des modèles proposés et d'introduire un certain « tri » parmi les résultats rapportés, nous nous sommes proposés de mener une étude systématique sur les nanograins de silicium incrustés dans une matrice de silice. Rappelons que la technique utilisée est celle de la copulvérisation magnétron qui nous a semblé bien adaptée au contrôle de l'excès de silicium dans la couche de silice déposée, en plus de sa transposition aisée à l'échelle industrielle sans utilisation de gaz toxiques. Le taux d'enrichissement en silicium a été varié par le changement du taux surfacique de pulvérisation du silicium qui est défini comme étant le rapport de la surface totale des plaquettes de silicium sur la surface de la cible de silice. Nous avons également étudié le rôle de la température de dépôt dont les effets sur l'adhérence, la diffusivité et la réactivité des sous-produits de la pulvérisation tant à la surface du substrat ou avec la couche en croissance sont de nature à modifier la composition et la microstructure des films déposés. Nous avons en revanche maintenu fixes la pression du gaz de plasma à $1,0 \times 10^{-2}$ Torr et la puissance radiofréquence à 60W. Au risque d'anticiper sur les résultats, signalons que nos couches ne présentaient pas ou peu de photoluminescence à leur sortie du réacteur. Un traitement thermique, décrit au chapitre 3, a donc été nécessaire pour la détection d'une photoluminescence aussi efficace que celle observée sur des structures comparables mais préparées par d'autres méthodes telles que l'implantation d'ions silicium dans une couche de silice thermique ou l'anodisation en ce qui concerne le silicium poreux.

Le présent chapitre est donc consacré à la description et à la discussion des résultats obtenus par les différentes techniques d'analyse, hormis l'ellipsométrie spectroscopique. Cette dernière, appliquée pour la première fois, à notre connaissance, sur des films composites Si/SiO₂ comme les nôtres, sera décrite, conjointement avec son protocole d'application, au chapitre suivant. Dans le chapitre présent, nous commencerons par l'examen de l'impact des paramètres de recuit (température, durée et atmosphère) avant d'explorer dans un deuxième temps les effets de la température du substrat, puis ceux du rapport des surfaces du silicium et de la silice copulvérés. Nous comparerons dans la dernière partie les spectres obtenus sur nos échantillons et ceux simultanément enregistrés sur des systèmes implantés et sur du silicium poreux.

1. Influence des conditions de recuit

A l'instar de travaux antérieurs [1-4], la photoluminescence de nos échantillons dans le domaine 1,5-1,7 eV n'a pu être détectée à l'ambiente qu'après un traitement thermique sous atmosphère neutre à une température relativement élevée. Nous allons donc examiner l'influence des conditions de recuit, et plus particulièrement celle de la température de recuit sur l'évolution des propriétés de photoluminescence et sur la structure des échantillons.

1.1. Photoluminescence avant recuit

Les couches de silice enrichie en silicium que nous avons élaborées n'ont montré que de très faibles propriétés de photoluminescence à leur sortie du réacteur. La figure IV-1 montre un ensemble type de spectres de photoluminescence mesurés à différentes températures sur un échantillon non recuit déposé à 500°C avec un taux surfacique de pulvérisation du silicium r_{Si} de 20%. On constate que le signal de photoluminescence s'effondre lorsque la température de mesure augmente. La chute brutale du signal entre 1,4 et 1,5 eV est due à la limite de sensibilité du détecteur ; le maximum se situant vraisemblablement dans le domaine de l'infrarouge. A 300 K, le signal est faible et particulièrement difficile à mettre en évidence à cause du bruit électronique du système de détection. Ce constat suggère la présence de défauts dont le rôle de recombinaison non radiative est fortement atténué par l'abaissement de la température.

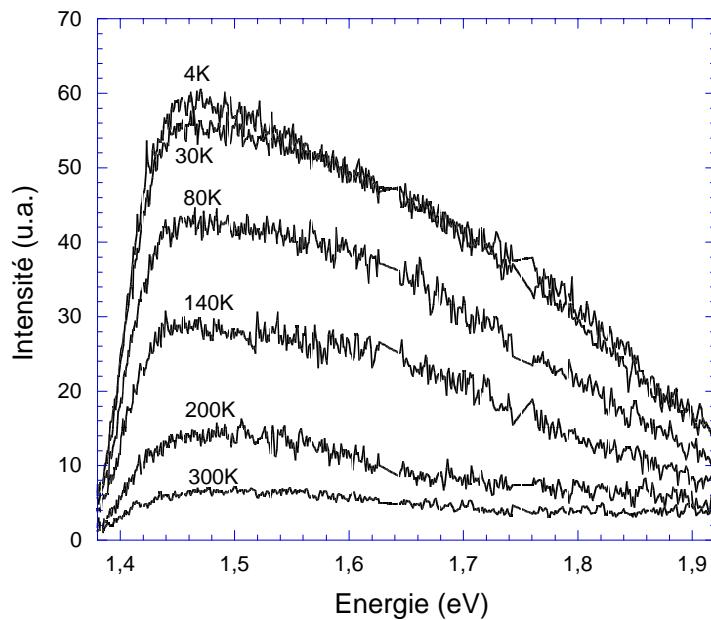


figure IV-1 : Spectres de photoluminescence d'un échantillon non recuit déposé à 500°C avec un taux surfacique de pulvérisation du silicium r_{Si} de 20%, mesurés aux températures indiquées.

1.2. Rôle de la température de recuit

Outre la réduction des défauts non radiatifs, le recuit de nos échantillons vise la précipitation et donc la formation de nanoparticules de silicium au sein de la silice. L'évolution de la photoluminescence et les modifications structurales qui en résultent sont décrites dans ce qui suit.

1.2.1. Photoluminescence

La figure IV-2 montre un ensemble de spectres de photoluminescence représentatifs obtenus à température ambiante sur des échantillons recuits sous azote aux températures indiquées pendant une heure. Ils concernent des couches initialement déposées à la même température de substrat de 500°C et avec un même taux surfacique de pulvérisation du silicium r_{Si} de 20%. On constate qu'un recuit au-delà de 1000°C est nécessaire pour l'apparition d'une émission lumineuse substantielle à la limite du visible. Le spectre émis par l'échantillon recuit à 1100°C est très intense et cette intensité augmente de façon quasi-exponentielle avec la température de recuit. Cette évolution est compatible avec une

augmentation du nombre de centres émetteurs au détriment des défauts ou centres de recombinaison non radiative. Par ailleurs, la position du maximum se déplace vers les basses énergies, un déplacement qui semble cohérent avec un éventuel accroissement de la taille moyenne des grains qui plaiderait en faveur d'une origine due au confinement quantique des porteurs. On discutera par la suite du bien-fondé de cette interprétation, à la lumière de l'ensemble des éléments fournis par ce travail.

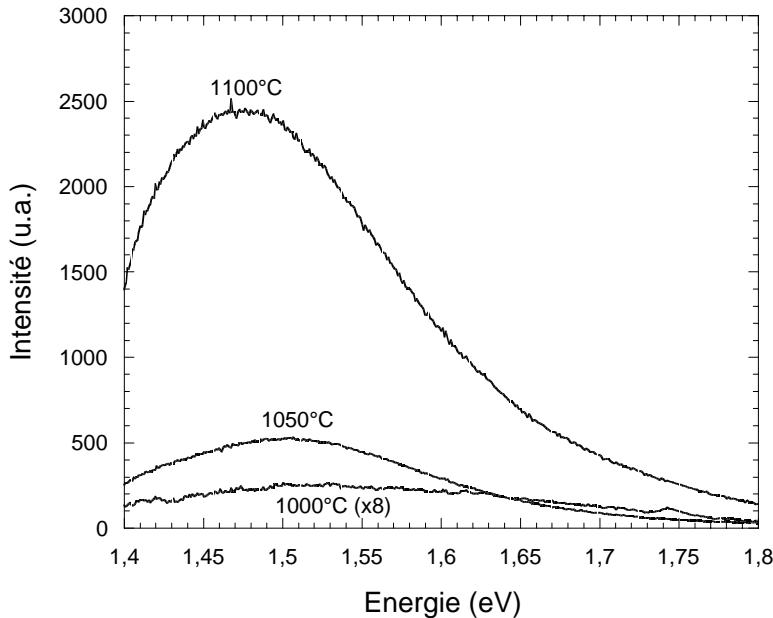


figure IV-2 : Spectres de photoluminescence d'échantillons déposés à 500°C et de taux surfacique de pulvérisation du silicium r_{Si} de 20%, recuits pendant une heure sous azote pur aux températures indiquées.

Des évolutions similaires de chacune de l'intensité et de la position du pic ont déjà été constatées par Inokuma et al. [3] sur des couches déposées par PECVD. Dans ce cas, le recuit à 1100°C a donné lieu à une augmentation de deux ordres de grandeurs de l'intensité de la photoluminescence et un déplacement du pic de 1,75 à 1,65 eV, comparés à leurs homologues non recuits. Une telle évolution a été aussi observée sur les échantillons implantés de Mutti et al. [2], mais les spectres de photoluminescence de ces derniers présentaient des maxima dans le jaune-vert (évolution de 2,30 eV à 2,55 eV). Quant aux échantillons implantés de Shimizu-Iwayama et al. [4], une bande de photoluminescence à 1,7 eV est observée seulement après un recuit à 1100°C. En revanche, les échantillons de Rinnert et al. [5] préparés par évaporation montrent bien un déplacement systématique du pic de photoluminescence vers le rouge de 1,95 à 1,70 eV lorsque la température de recuit est augmentée de 350 à 950°C, mais

l'intensité atteint par contre un maximum pour une température de 650°C. La même observation est rapportée par Zhu et al. [6] sur des échantillons obtenus par dépôt en phase vapeur dont le plasma est excité par résonance électronique cyclotron (ECR-PECVD). Dans ce cas, le spectre de photoluminescence présente, selon le taux d'enrichissement du film en silicium, un maximum d'intensité variant avec la température de recuit entre 400 et 600°C. Concernant les échantillons pulvérisés, Hayashi et al. [7] observent un maximum d'intensité après un recuit à 500°C mais la position de leur photoluminescence se déplace graduellement de 1,78 à 1,50 eV lorsque la température de recuit est augmentée jusqu'à 900 °C. Sur des spectres normalisés, Kanzawa et al. [8] se contentent de montrer un déplacement analogue du maximum de photoluminescence vers les basses énergies lorsque la température de recuit est élevée jusqu'à 800°C. L'équipe de Zhang [9] et celle de Song [10] s'intéressent également à l'influence de la température de recuit de leurs échantillons qui ne se manifeste chez ces auteurs que sur la bande située dans la gamme des hautes énergies (2,95-3,35 eV). Cependant, aucune raie n'a pu être observée dans cette gamme lorsque nous avons excité nos échantillons avec une raie à 3,81 eV.

1.2.2. Évolution structurale

Pour déterminer l'impact du recuit tant sur les configurations et les liaisons silicium-oxygène au sein de notre matériau composite que sur la nature microstructurale des composants, nous nous sommes attachés à utiliser les deux techniques complémentaires que sont la spectroscopie d'absorption infrarouge et la spectroscopie de diffusion Raman. La première est efficace dans la détection des liaisons hétéropolaires, telles que les liaisons silicium-oxygène, tandis que la seconde est assez sensible aux liaisons homopolaires et peut donc nous renseigner sur la nature de la phase formée. Ces études sont complétées par des observations de microscopie électronique en haute résolution.

1.2.2.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge

La figure IV-3 montre les spectres d'absorption infrarouge obtenus sous une incidence de 65°, angle de Brewster du dioptre plan silice/silicium en (a), et sous incidence normale en (b). Ces spectres ont été collectés sur des échantillons déposés à 500°C avec un r_{Si} de 20% et ensuite recuits pendant une heure sous azote aux températures indiquées. Pour des raisons de

comparaison, le spectre provenant de la silice thermique stœchiométrique est aussi reporté. Les spectres sont normalisés à l'intensité du pic TO_3 (situé vers 1080 cm^{-1}). Comme évoqué au chapitre 3, les pics LO_3 et LO_4 (longitudinaux optiques) situés respectivement à 1250 et 1125 cm^{-1} n'apparaissent pas sous incidence normale (effet Berreman [11]) et rappelons aussi que l'intensité des pics LO_4 et TO_4 (situé vers 1150 cm^{-1}) constitue une mesure du désordre structural de la silice.

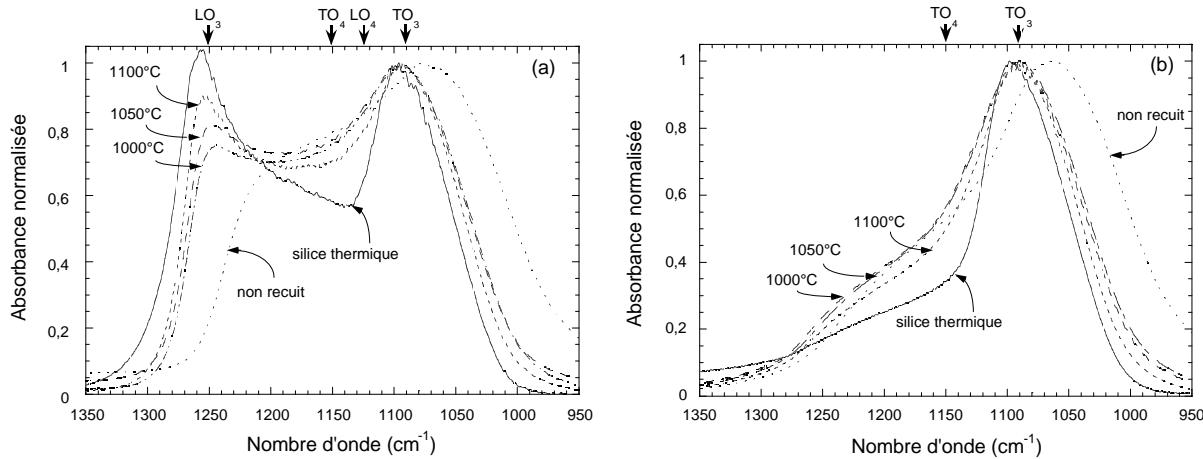


figure IV-3 : Spectres d'absorption infrarouge d'échantillons déposés à 500°C avec un taux surfacique de 20% de silicium, avant et après recuit sous azote durant une heure aux températures indiquées. La figure (a) est obtenue sous incidence de 65° (angle de Brewster) et la figure (b) sous incidence normale. Les spectres sont normalisés à la hauteur du pic TO_3 et le spectre mesuré sur de la silice thermique est reporté pour comparaison.

La figure IV-3-(a) fait apparaître un déplacement systématique des pics LO_3 et TO_3 vers leurs homologues pour la silice stœchiométrique lorsque la température de recuit augmente. Ce comportement est accompagné d'une décroissance du pic TO_4 - clairement visible sur la figure IV-3-(b) - suggérant une diminution continue du désordre dans la couche avec le recuit. Cette décroissance du pic TO_4 a également été observée par Song et al. [10] lors du recuit à 1000°C et à 1100°C d'échantillons similaires aux nôtres obtenus par copulvérisation. Ces observations tendent à montrer que la modification structurale induite par le traitement thermique à haute température résulte d'une séparation de phase de plus en plus nette. En effet, le film non recuit composé d'une seule phase désordonnée de type SiO_x avec $x < 2$, plus ou moins enrichie d'atomes de silicium, apparaît être le siège d'une modification structurale survenant suite à la précipitation ou à la ségrégation de l'excès de silicium et résultant en la séparation de phase observée entre la silice de la matrice et les grains ou amas de silicium formés. Le déplacement des pics d'absorption infrarouge vers ceux

de la silice thermique montre que la matrice tend vers la stœchiométrie lorsqu'on accroît la température de recuit. Ceci est supposé entraîner une réduction des défauts de type liaisons pendantes sur le silicium (centres P_b) qui peuvent se comporter comme des centres de recombinaison non radiative. L'élévation de la température de recuit aurait donc pour effet l'élimination progressive des défauts affectant l'efficacité de la photoluminescence.

1.2.2.2. Spectroscopie de diffusion Raman

La séparation de phase prévisible après recuit est quelque peu confirmée par les mesures d'absorption infrarouge. Elle est également mise en évidence par les mesures de diffusion Raman montrées sur la figure IV-4 obtenues sur les couches simultanément fabriquées et traitées avec celles de la figure IV-3, mais déposées sur un substrat en silice. Ce dernier est utilisé pour parer au signal parasite dû aux liaisons Si-Si du substrat de silicium avec lequel sont effectuées les mesures d'absorption infrarouge.

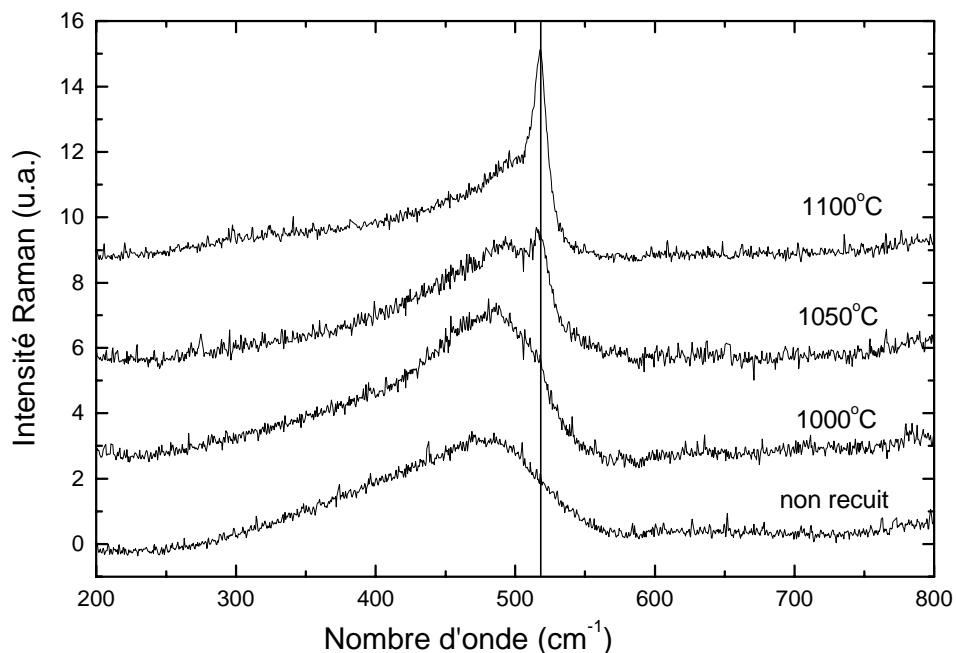


figure IV-4 : Spectres de diffusion Raman d'échantillons déposés à 500°C avec une valeur r_{Si} de 20%, avant et après recuit sous azote durant une heure aux températures indiquées. La ligne verticale à 520 cm^{-1} correspond à la position de la raie du premier ordre Raman de la liaison Si-Si cristalline.

L'échantillon non recuit présente une bande large située vers 480 cm^{-1} . Le traitement thermique fait apparaître à côté de cette bande un pic situé vers 520 cm^{-1} dont l'intensité croît

avec la température de recuit. La bande à 480 cm^{-1} résulte du mélange des bandes Raman du silicium et de la silice amorphe mais la raie fine de forme lorentzienne centrée à 520 cm^{-1} est caractéristique du premier ordre Raman de la liaison cristalline Si-Si. L'évolution des spectres peut s'expliquer par la précipitation du silicium en excès incorporé au cours du dépôt lorsque le film est soumis à un traitement thermique à température suffisamment élevée.

Une telle cristallisation induite par le recuit a également été signalée par des mesures Raman similaires effectuées, d'une part, par Shimizu-Iwayama et al. [4] sur des échantillons implantés et recuits et, d'autre part, par Kanemitsu et al. [12] sur des échantillons de silicium poreux. En revanche, les échantillons pulvérisés et recuits à 800°C de Kanzawa et al. [8] ne présentent pas de raie Raman caractéristique de la cristallisation bien qu'ils émettent un signal de photoluminescence se situant dans la même partie du spectre que celle de nos raies.

Sur la base du modèle de la longueur de corrélation décrit au chapitre 3 et en admettant une forme sphérique des cristallites, nous avons cherché à estimer la longueur de corrélation (L_c) que l'on compare généralement à la taille moyenne des grains bien qu'elle représente en fait la distance moyenne entre les défauts étendus au sein d'un cristallite, tels que les micromacles, par exemple. Pour le cas de l'échantillon recuit à 1100°C , la valeur de L_c a été évaluée à 5,5 nm. Notons cependant que la position du pic Raman n'est nullement affectée par la variation de la température de recuit et reste stabilisée à 520 cm^{-1} , une valeur qui correspond au silicium monocristallin. Cela est une indication de l'absence de contrainte résiduelle susceptible d'être générée par la croissance de nos grains, contrairement au cas rencontré par Kanemitsu et al. [12] pour le silicium poreux ou celui rapporté pour les nanopoudres obtenues par broyage mécanique [13].

1.2.2.3. Observations de microscopie électronique en transmission

Afin de conforter les résultats des mesures Raman, nous avons effectué des observations en microscopie électronique en haute résolution de quelques échantillons. La micrographie de la figure IV-5 correspond au film recuit à 1100°C de la figure IV-4. Elle montre en effet la formation de nanocristaux de silicium dont la taille moyenne est de l'ordre d'une dizaine de plans atomiques, soit 5 nm environ. Cette valeur est comparable à celle de la longueur de corrélation L_c évaluée à partir des mesures Raman ; elle confirme donc la

croissance par recuit de nanocristaux au sein de la matrice de silice, apparemment exempts de défauts étendus. En parallèle, des observations en champ noir et champ clair ont été réalisées en microscopie conventionnelle, à grossissement plus faible ($\times 100\ 000$) et il a été très difficile d'observer des grains dans ces conditions. Cependant, notons que la présence de nanocristaux n'a été relevée dans aucun autre des échantillons de la série $r_{\text{Si}} = 20\%$ pour lesquels les observations de microscopie ont été réalisées. Nous garderons donc à l'esprit cette absence de cristallisation lors de notre discussion de l'influence de la température de dépôt sur les propriétés structurales et photoluminescentes de nos films.

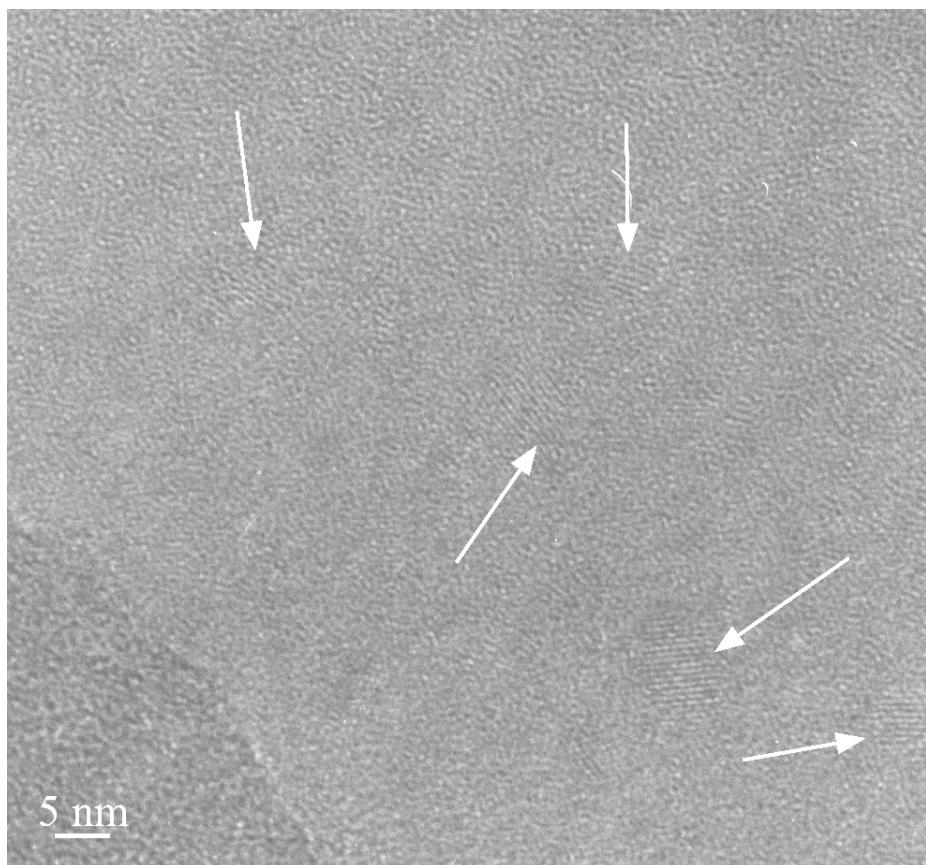


figure IV-5 : Micrographie réalisée sur une observation en section transverse d'un échantillon de silice enrichie en silicium après recuit à 1100°C sous azote durant une heure.

L'observation de nanocristaux a été rapportée par nombre d'auteurs utilisant différentes méthodes de préparation : Shimizu-Iwayama et al. [14] et Garrido et al. [15] pour le cas d'échantillons implantés et recuits, Inokuma et al. [3] et Takagi et al. [16] pour des échantillons déposés par PECVD, ou encore Yamamoto et al. [17] et Kohno et al. [18] pour des couches non recuites obtenues par pulvérisation. Ces dernières observations concernent des échantillons préparés par la même méthode que la nôtre, mais elles contrastent avec nos

propres observations. Les conditions de dépôt et de traitement sont effectivement différentes et cela illustre l'impact déterminant des paramètres de dépôt et de recuit sur la nature et le comportement des échantillons obtenus, car l'observation de nanocristaux et la détection d'un signal de photoluminescence à la température de l'azote liquide se sont avérés possibles chez ces auteurs sur des échantillons juste sortis du réacteur. Le fait d'avoir utilisé une puissance de 200 W, 4 fois supérieure à la nôtre, leur a probablement permis d'arracher des amas de silicium de la cible, ce qui pourrait faciliter leur précipitation en cours de dépôt. L'augmentation de la puissance provoque également l'accélération du processus de dépôt qui est souvent accompagnée de l'apparition de défauts, tels que des lacunes et des cavités riches en liaisons pendantes, susceptibles d'avoir une activité recombinante (non radiative) qui ne se manifeste qu'au-delà de la température de l'azote liquide à laquelle la photoluminescence est seulement observée.

La corrélation constatée entre la formation de nanocristaux et l'émission de photoluminescence nous éclaire en partie sur l'origine du signal de photoluminescence. Rappelons cependant que de telles corrélations ne sont pas systématiques puisque les mesures Raman et les observations de microscopie électronique ont été moins concluantes pour le cas d'échantillons moins riches en silicium bien qu'ils soient également émetteurs de photoluminescence (cf. section 2 du présent chapitre).

1.2.3. Corrélation structure-photoluminescence

Les résultats rapportés jusqu'ici concernent l'échantillon déposé à 500°C avec un taux surfacique de pulvérisation du silicium r_{Si} de 20%. Ils traduisent un comportement partagé par toutes nos couches en fonction de la température de recuit. Aussi, qu'elles qu'aient été les conditions de dépôt, température de substrat ou taux surfacique de pulvérisation du silicium, aucun signal substantiel de photoluminescence n'a pu être détecté à température ambiante sur nos échantillons. Un traitement thermique au-delà de 900°C résulte, chaque fois, en un accroissement d'environ deux ordres de grandeurs environ de l'intensité de photoluminescence, conformément aux observations reportées antérieurement [2,3,4]. Cette importante amélioration du signal de photoluminescence a été accompagnée d'une séparation des phases entre la matrice de silice et les nanograins ou nanoamas de silicium formés au cours du recuit. Elle résulte de la transformation par le recuit du mélange homogène SiO_x

formant le film juste déposé, en deux phases séparées selon la réaction survenant vers 1050°C [4] : $2 \text{ SiO}_x \rightarrow (2-x) \text{ Si} + x \text{ SiO}_2$. Elle donne lieu, par conséquent, à une diminution du désordre structural au sein des couches traitées. Dans le cas optimal (plus fort enrichissement en silicium), une raie Raman liée au cristal est détectée et des nanocristallites de silicium sont observés par microscopie électronique.

Ces constatations indiquent que l'augmentation de l'intensité de la photoluminescence est liée à la modification de la structure de l'échantillon. Plus précisément, l'apparition de la photoluminescence dans le visible est étroitement corrélée à la précipitation ou à la ségrégation du silicium en excès en des grains ou en des amas qui semblent être le siège de cette photoluminescence. L'augmentation de la température de recuit a pour effet de favoriser la précipitation du silicium et la formation des nanograins, expliquant en partie l'amélioration observée de l'intensité de la photoluminescence avec la température de recuit. Néanmoins, la réduction du désordre structural peut également avoir pour effet une augmentation de cette intensité, dans la mesure où la diminution du désordre impliquant une baisse de la densité de défauts non radiatifs de type liaison pendante rend la photoluminescence plus efficace.

1.3. Influence de la durée de recuit

Une étude plus complète des effets du recuit implique son extension à l'impact de la durée de ce recuit pour une température donnée. La figure IV-6 montre les spectres de photoluminescence des mêmes échantillons que pour les figures précédentes (température de dépôt de 500°C, $r_{\text{Si}} = 20\%$), recuits sous azote à 1100°C pendant les durées indiquées.

On note que le signal de photoluminescence devient maximal lorsque la durée de recuit atteint 120 minutes. Quant à la position du pic, elle se déplace légèrement vers les basses énergies lorsque la durée du recuit est augmentée. Shimizu-Iwayama et al. [14] rapportent une évolution comparable pour leurs échantillons implantés mais le maximum d'intensité de leur photoluminescence a été atteint pour une durée de recuit de 90 minutes seulement. En revanche, aucun déplacement en énergie du pic n'a pu être décelé. Une autre étude de Shimizu-Iwayama et al. [19] montre au contraire une augmentation continue de l'intensité de photoluminescence lorsque le recuit est prolongé jusqu'à une durée de 8 heures, toujours sans déplacement du maximum. Lan et al. [20] montrent de leur côté que la bande

rouge de photoluminescence de leurs échantillons implantés croît avec la durée de recuit et atteint un maximum pour une durée de 5 heures. Au-delà, l'intensité s'écroule, mais le pic se déplace curieusement de 1,7 à 1,8 eV, c'est-à-dire dans un sens opposé au nôtre.

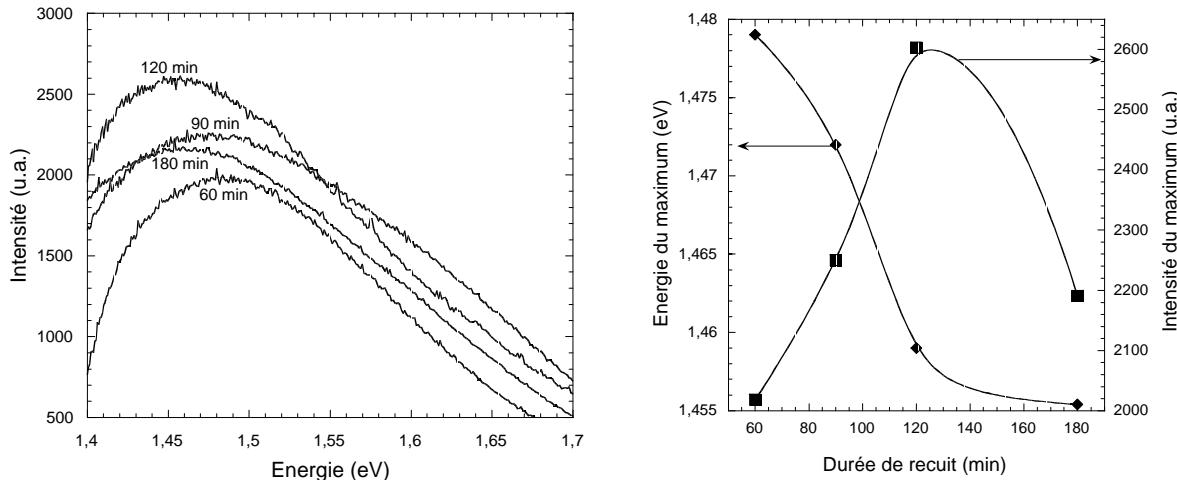


figure IV-6 : Spectres de photoluminescence d'échantillons déposés à 500°C avec un taux surfacique r_{Si} de 20 %, après recuit sous azote pendant les durées indiquées. On a reporté sur la partie droite de la figure les énergies et intensités du maximum de photoluminescence en fonction de la durée de recuit.

Les faibles variations constatées en fonction de la durée de recuit des spectres de photoluminescence sont à rapprocher de la légère évolution des spectres d'absorption infrarouge de la figure IV-7 mesurés sous incidence de 65°. Sur cette dernière, on constate une quasi-stabilisation de l'intensité du pic LO₃ lorsque le recuit est prolongé au-delà de 60 minutes. Les spectres mesurés sous incidence normale (non montrés) sont strictement superposés. Ceci indique qu'une durée de 60 minutes est suffisante pour une nette séparation des phases entre les nanograins et la matrice pour donner lieu à l'émission notable observée. Cette durée a donc été adoptée pour la suite de notre travail.

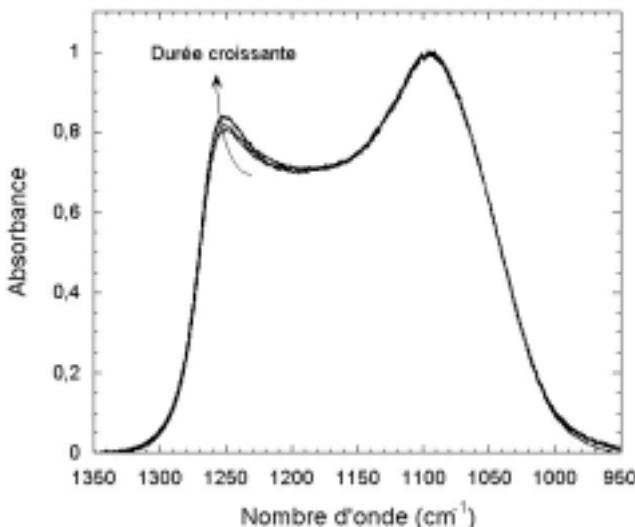


figure IV-7 : Spectres d'absorption infrarouge à 65° d'angle d'incidence mesurés sur les échantillons déposés à 500°C avec un taux surfacique de pulvérisation de 20 %, après recuit sous azote. La flèche montre l'évolution du pic LO₃ pour une durée de recuit à 1100°C croissante de 60 à 180 minutes.

1.4. Influence de l'atmosphère de recuit

Bien que nous ayons présenté jusqu'ici les seuls résultats obtenus avec des recuits effectués sous azote, l'influence de l'atmosphère a été néanmoins examinée. La figure IV-8 présente les spectres de photoluminescence des échantillons déposés à 500°C obtenus après recuit à 1100°C pendant une heure sous différentes atmosphères : azote ou argon N60 (pureté 99,9999 %), argon Nertal (riche en impuretés : eau, oxygène, hydrogène...) ou air.

On observe que l'intensité du signal de photoluminescence est plus importante lorsque le traitement thermique s'effectue sous un gaz très pur tel que l'azote ou l'argon N60. La présence d'impuretés dans l'argon Nertal semble être à l'origine de la diminution de l'intensité de la photoluminescence. Ceci est conforté par le fait qu'un recuit sous air conduit à la disparition quasi-complète du signal. A signaler aussi que le pic de photoluminescence est légèrement déplacé vers les hautes énergies après le recuit sous argon Nertal.

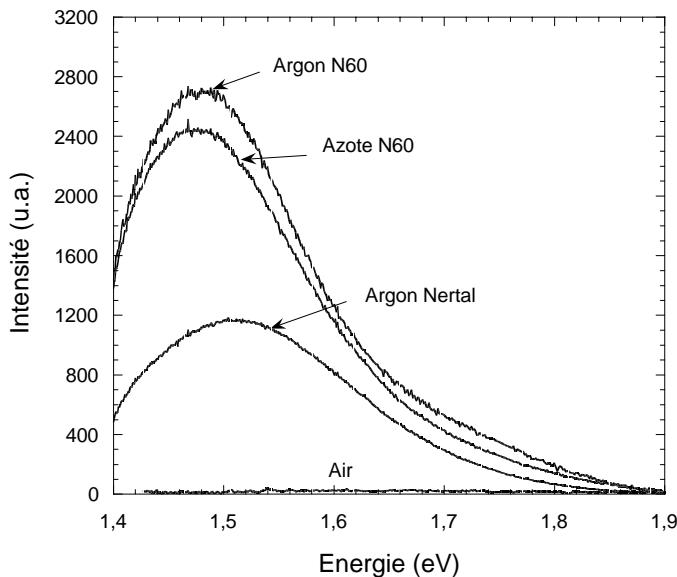


figure IV-8 : Comparaison des spectres de photoluminescence d'échantillons déposés à 500°C avec un taux r_{Si} de 20%, après recuit à 1100°C pendant une heure sous azote et argon N60, sous argon Nertal et sous air.

Ces différences entre les divers types d'atmosphère nous ont incités à utiliser systématiquement l'azote N60 comme gaz de balayage lors des recuits de nos échantillons, étant donné l'intensité du signal maximale obtenue dans ce cas.

1.5. Synthèse

S'agissant de l'influence des paramètres de recuit, les points essentiels à retenir sont :

- le recuit des échantillons à une température supérieure à 900°C pendant au moins une heure est nécessaire pour l'obtention d'un signal de photoluminescence intense à température ambiante.

- la structure de nos échantillons est profondément modifiée par le traitement thermique par suite de la séparation de phase constatée après recuit entre la silice et le silicium en excès. Cette séparation est accompagnée d'une diminution du désordre structural qui se reflète par la tendance de la matrice vers la configuration stoechiométrique : un rapport Si/O qui tend vers 2 et un nombre de défauts en diminution.

- dans des conditions optimales de préparation d'échantillons et de recuit, des nanocristaux de silicium peuvent se former, ainsi que l'ont montré les mesures de diffusion Raman et les observations de microscopie électronique.

- le signal de photoluminescence atteint un maximum avec la durée du recuit, mais diminue lorsque cette durée dépasse deux heures. On peut y ajouter le fait qu'une atmosphère non suffisamment pure est de nature à affecter l'efficacité de la photoluminescence via le rôle préjudiciable des impuretés.

Pour expliquer l'ensemble de ces aspects, nous avons tenté de confronter les trois principaux modèles présentés au chapitre 2, à savoir : le confinement quantique, proposé par L. Canham [20], le modèle basé sur les défauts radiatifs suggéré par Prokes et Glembocki [22], ou celui combinant le modèle de confinement des porteurs avec des émissions à partir des états d'interface, proposé notamment par Kanemitsu et al. [23]. Les modèles incluant une présence d'hydrogène, absent de nos films, sont évidemment à exclure. Cependant, le modèle d'émission par des particules de silicium amorphe (confinement spatial) proposé par Estes et Model [24] peut être retenu car nos grains de silicium peuvent bien présenter une telle phase.

Dans tous les cas, les modèles cités s'appuient sur la formation de nanostructures insérées dans une matrice de silice comme condition préalable à l'apparition d'une photoluminescence intense dans le rouge. Cette corrélation est effectivement vérifiée dans nos films recuits. Signalons cependant que le modèle de Prokes et Glembocki [22] rend compte d'une seule émission à 1,9 eV indépendamment de la taille des grains, alors que nos bandes de photoluminescence ont une énergie nettement plus faible (< 1,7 eV). L'origine de notre photoluminescence peut donc difficilement avoir pour origine des défauts radiatifs. De même, le modèle de Kanemitsu [23] tente de trouver une explication à sa photoluminescence qui reste inchangée en énergie, d'où le rôle radiatif attribué aux états d'interface. Compte tenu du déplacement peu important de la position des pics de photoluminescence de nos échantillons en fonction des seules conditions de recuit (entre 1,47 et 1,52 eV), ce modèle ne peut être totalement exclu, en dépit de l'improbable caractère radiatif de nos états d'interface. Quant aux modèles basés sur le confinement quantique dans des nanocristaux (Canham [20]) ou spatial dans des nanograins amorphes (Estes et Model [24]), ils peuvent rendre compte des aspects suivants relevés sur nos échantillons :

- le déplacement vers le rouge de nos spectres de photoluminescence lorsqu'on augmente la température et/ou la durée du recuit, est compatible avec l'accroissement prévisible de la taille moyenne des grains de silicium dans de telles situations.

- l'amélioration de l'intensité de la photoluminescence lorsque la température de recuit est augmentée, est inhérente à une précipitation croissante de nanograins de silicium.

- l'atteinte d'un maximum d'intensité de photoluminescence pour une durée donnée du recuit, est cohérente avec la formation d'une densité optimale de grains actifs ; l'effondrement de l'intensité par suite de la prolongation du recuit peut résulter d'une croissance de la taille d'un certain nombre de grains au-delà de la valeur limite de confinement ou d'un phénomène de percolation induit par l'augmentation au-delà d'une valeur seuil de la densité de grains.

- le déplacement vers le visible de la photoluminescence des films recuits sous une atmosphère contenant de l'oxygène sous forme d'impuretés peut s'expliquer par la réduction de la taille moyenne des nanograins provoqué par le développement d'une coquille d'oxyde. Une oxydation prolongée ou accentuée (recuit sous air, par exemple) peut conduire à la disparition du grain et donc la diminution, voire l'extinction de la photoluminescence.

L'étude menée jusqu'ici sur l'impact des seuls paramètres de recuit nous a éclairés sur une origine possible de la photoluminescence. Elle reste cependant trop sommaire et nécessite une exploration systématique plus approfondie. Bien que les deux modèles de confinement semblent adaptés, nous ne pouvons, cependant, négliger le rôle des interfaces puisque leur qualité et leur nature évolue avec le traitement thermique. En effet, une interface de plus en plus abrupte a été clairement associée avec une efficacité croissante de la photoluminescence. Ainsi, pour apporter plus d'éclaircissements sur le rôle critique de la taille, d'une part, et de l'interface de l'autre, nous nous sommes proposés de mener une étude systématique des paramètres d'élaboration de nos échantillons, tels que la température de substrat et le taux surfacique de pulvérisation du silicium.

2. Influence des conditions d'élaboration

Indépendamment de l'influence éventuelle de la température et de la durée du recuit sur le rapport Si/O de nos échantillons de base, cette proportion de silicium par rapport à l'oxygène ou, plus précisément, le taux d'enrichissement en silicium de nos couches de silice, régit évidemment la taille des grains formés après recuit. Elle est gouvernée par les conditions de dépôt qui comprennent non seulement le taux surfacique de pulvérisation du silicium, mais aussi la température de dépôt. Pour une meilleure compréhension du rôle spécifique de chacun de ces deux paramètres, détaillé par la suite, nous allons décrire à grands traits leur influence sur les propriétés de photoluminescence.

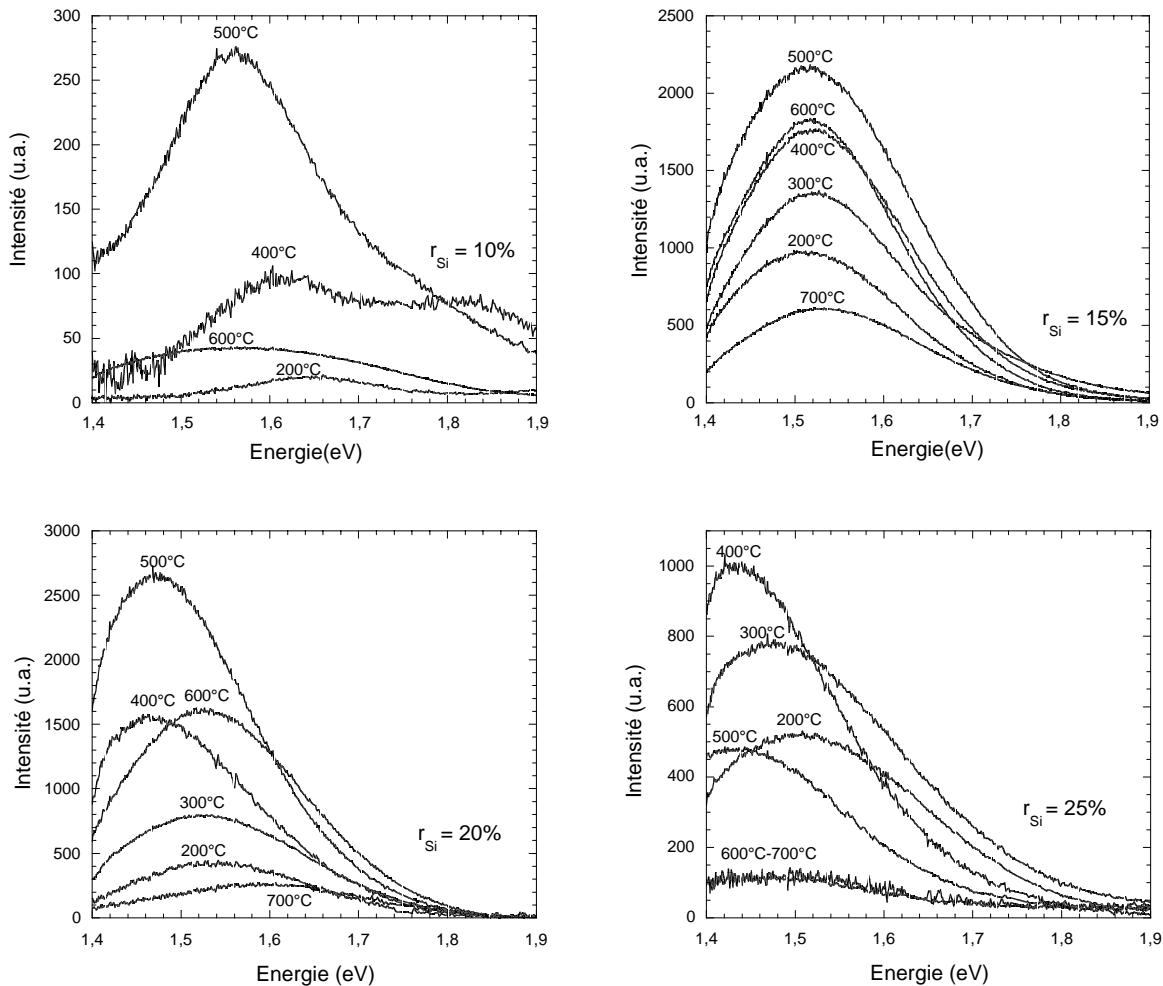


figure IV-9 : Spectres de photoluminescence d'échantillons recuits à 1100°C après avoir été déposés aux températures de substrat et aux taux surfaciques d'enrichissement r_{Si} indiqués.

La figure IV-9 montre l'ensemble des spectres de photoluminescence obtenus sur des échantillons recuits à 1100°C mais préalablement déposés avec les valeurs indiquées des taux surfaciques de pulvérisation du silicium r_{Si} , d'une part, et de la température de substrat, d'autre part. Lors du dépôt, la pression du plasma d'argon était de $1,0 \times 10^{-2}$ Torr alors que la puissance rf était fixée à 60 W. Le détecteur utilisé ici est un photomultiplicateur dont la courbe de réponse s'effondre en dessous de 1,35 eV. Il ressort de l'ensemble de ces spectres que l'intensité de photoluminescence est maximale pour une température de dépôt située entre 400°C et 500°C, et ceci qu'elle que soit la valeur de r_{Si} . Ce rôle de la température de dépôt n'est a priori pas aussi évident que celui prévisible du taux d'enrichissement en silicium. A cet égard, nous observons également une efficacité de photoluminescence maximale pour $r_{Si} = 20\%$.

Nous présentons successivement les études relatives à l'influence de la température de dépôt et celles consacrées aux effets du taux surfacique de pulvérisation du silicium r_{Si} . La vitesse de dépôt sera maintenue faible de façon à obtenir un film homogène et assez compact. La distance entre la cathode cible et l'anode substrat a été celle qui correspond à la configuration des mesures *in situ* d'ellipsométrie spectroscopique, et était géométriquement fixée à 57 mm.

2.1. Rôle de la température du substrat pendant le dépôt

L'aperçu rapide donné plus haut du rôle critique joué par la température de substrat sur l'efficacité de la photoluminescence suggère une certaine influence de ce paramètre sur la structure et la composition du film de base qui, par voie de conséquence, se répercute sur celles de la couche après recuit, objet des mesures de photoluminescence. Pour rendre compte de ces aspects, nous décrirons les résultats représentatifs obtenus sur les échantillons déposés avec $r_{\text{Si}} = 20\%$ et recuits à 1100°C. Outre les mesures de photoluminescence, ces résultats concernent les mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge, de spectroscopie de diffusion Raman, des observations en microscopie électronique en haute résolution et de la spectroscopie de photoélectrons X. Une partie des résultats a fait l'objet d'une publication [25].

2.1.1. Comportement du signal de photoluminescence

La figure IV-10 montre les variations de l'énergie et de l'intensité de la photoluminescence émise par les échantillons décrits juste avant, en fonction de la température du substrat. On constate que, pour une température de dépôt voisine de 400-500°C, l'énergie du pic de photoluminescence présente un minimum vers 1,47 eV conjointement avec un maximum d'intensité.

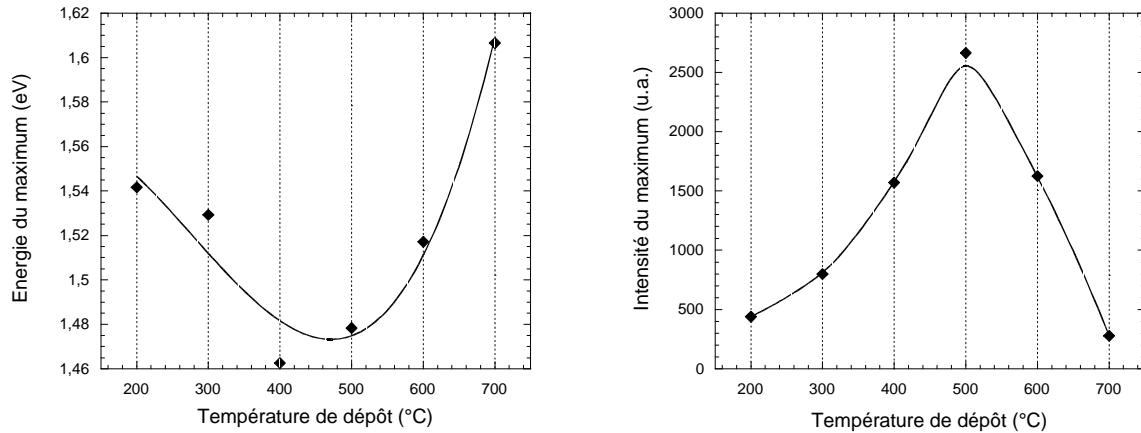


figure IV-10 : Variations en fonction de la température de dépôt de l'énergie (à gauche) et de l'intensité (à droite) du maximum du signal de photoluminescence émis par les échantillons recuits à 1100°C préalablement déposés avec un taux d'enrichissement r_{Si} de 20% (les lignes sont des guides pour l'œil).

Le comportement de l'intensité de la photoluminescence rappelle celui rapporté par Kohno et al. [18] pour des échantillons préparés également par pulvérisation mais avec un taux surfacique de 7,44%. Ces auteurs ont détecté un maximum de photoluminescence mesurée à la température de l'azote liquide (et non à l'ambiante) sur leurs échantillons non recuits déposés entre 400° et 600°C. D'autre part, un déplacement vers les basses énergies de 1,7 à 1,5 eV du pic de photoluminescence a été observé par Osaka et al. [26] lorsque la température de dépôt augmente de 600°C à 800°C, ce qui correspond, d'après ces auteurs, à une croissance de la taille moyenne des nanocristaux de 3,0 à 5,1 nm.

2.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge

Les changements éventuels dans les configurations et les liaisons silicium-oxygène induits par la variation de la température de dépôt ont été analysés par spectroscopie d'absorption infrarouge. Sur la figure IV-11, nous reproduisons les spectres infrarouge obtenus sous incidence normale avant (a) et après recuit à 1100°C (b) des échantillons déposés avec un taux surfacique r_{Si} de 20%. Il apparaît que les spectres des échantillons non recuits sont décalés vers les basses fréquences par rapport au spectre de la silice thermique, pris comme référence. Par contre, les spectres des échantillons recuits sont presque confondus avec le spectre de référence, excepté celui de l'échantillon déposé à 700°C.

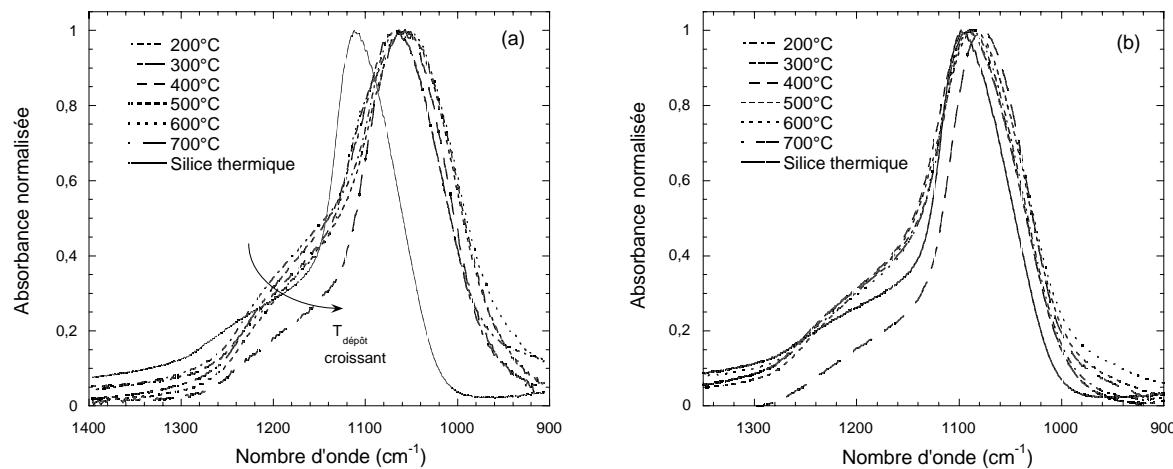


figure IV-11 : Spectres d'absorption infrarouge en incidence normale des échantillons déposés avec un taux surfacique de pulvérisation du silicium de 20% avant (a) et après recuit à 1100°C sous azote (b), pour les températures de dépôt indiquées. On a ajouté le spectre d'un échantillon de silice thermique pour comparaison.

En outre, la décroissance constatée de l'intensité du pic TO_4 dans les échantillons non recuits lorsque la température de dépôt croît suggère une certaine diminution du désordre structural. Cette diminution s'expliquerait par la mobilité croissante des atomes ou espèces déposées lorsque la température du substrat augmente, pouvant conduire à une meilleure compacité des couches et à une réduction de la densité de défauts de types lacunes ou interstitiels, à l'origine du pic TO_4 . Cette explication apparaît plausible puisqu'un recuit à température suffisamment élevée (1100°C, figure IV-11-(b)) ramène la densité de défauts au même niveau, quelle qu'ait été la valeur de cette densité à l'origine dans le film de base.

2.1.3. Spectroscopie de diffusion Raman

La figure IV-12 reproduit les spectres de diffusion Raman obtenus en fonction de la température de dépôt des mêmes échantillons de la figure précédente. Nous constatons alors que le pic à 520 cm^{-1} , caractéristique du premier ordre Raman de la liaison Si-Si, présente un maximum d'intensité pour une température de dépôt de 400 °C, avant de s'effondrer progressivement avec l'élévation de la température du substrat. Les spectres correspondant aux températures de 200 et 300°C n'ont pu être mesurés en raison d'une photoluminescence relativement intense émise dans le domaine étudié. Ce comportement du pic cristallin Raman résulte de la variation de la fraction cristalline de silicium dans la matrice de silice, laquelle connaît un maximum pour une température de dépôt voisine de 400°C.

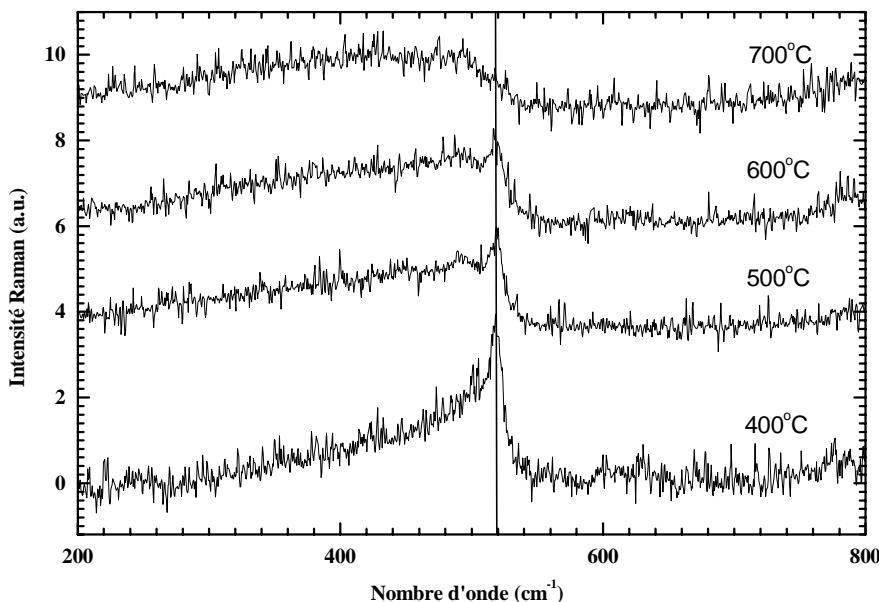


figure IV-12 : Spectres de diffusion Raman des échantillons recuits à 1100°C préalablement déposés avec un taux surfacique de pulvérisation du silicium de 20 % aux températures de substrats indiquées.

Par ailleurs, des observations en microscopie électronique en haute résolution effectuées sur des échantillons élaborés et traités dans les mêmes conditions, ont permis la mise en évidence de cristallites dans le seul cas de l'échantillon déposé à 500°C, dont la micrographie est montrée sur la figure IV-5. La raison principale réside dans le faible contraste entre les nanocristaux de silicium et la matrice environnante de silice ; ce contraste devient encore plus faible si les cristallites sont entourés d'une coquille SiO_x ($x < 2$) qui les sépare de la matrice de silice. A cela s'ajoutent la faible densité de grains orientés dans la direction d'observation et le fait d'être amorphes et/ou trop petits pour être détectés.

La formation de nanocristaux semble donc être favorisée par le recuit à 1100°C effectué sur les échantillons déposés à des températures voisines de 400°C-600°C. L'origine proviendrait de l'existence de zones riches en silicium et d'autres riches en oxygène, réparties de façon hétérogène dans les films en question. Ces zones sont susceptibles d'être les centres de nucléation des nanograins lors du recuit à 1100°C : plus elles sont nombreuses, plus la séparation de phases sera efficace. Ceci contraste avec les difficultés rencontrées pour faire croître des cristallites de silicium par un traitement thermique similaire dans des couches analogues de silice enrichies en silicium mais déposées par PECVD. Dans ce cas, il semble que le silicium en excès soit réparti de façon plus homogène [27]. L'aspect lié à la densité de

germes dans l'échantillon, qui est conditionné par les paramètres de dépôt, et l'autre aspect lié à la croissance de grains qui est fonction de la nature microstructurale du film, méritent tous deux une étude particulière qui nous semble en dehors du cadre de ce travail.

2.1.4. Spectres de photoélectrons X

Pour comprendre la variation de la fraction cristalline et celle du signal de photoluminescence qu'elle induit, nous avons jugé utile de corrélérer cette fraction à la composition des échantillons telle que déduite des mesures de spectroscopie de photoélectrons X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy : XPS). La figure IV-13 montre la variation du rapport des concentrations atomiques de l'oxygène et du silicium O/Si, déterminée à partir de l'analyse des aires des spectres des photélectrons O 1s et Si 2p mesurés sur les mêmes échantillons. On constate que la couche la plus riche en silicium (rapport O/Si minimal) est obtenue lorsque la température de dépôt est voisine de 400°C. Les valeurs de O/Si sont toutes relatives car elles incluent la contribution de l'oxygène contaminant de l'enceinte dans laquelle les mesures ont été effectuées, ce qui explique les valeurs supérieures à 2 trouvées pour la température de 200°C, par exemple. D'autre part, signalons que les mesures XPS sont sensibles à la surface de l'échantillon (sur une épaisseur de 5 nm environ) dont la composition peut être quelque peu différente de celle du film dans toute son épaisseur.

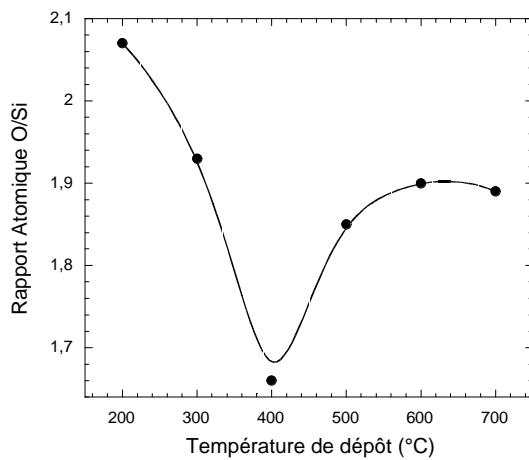


figure IV-13 : Rapport des concentrations atomiques oxygène / silicium en fonction de la température de substrat des échantillons recuits à 1100°C, préalablement déposés avec un taux surfacique de pulvérisation de 20%.

Dans la limite où les rapports O/Si mesurés sur la surface peuvent être représentatifs du volume du film, cette étude suggère que pour une valeur donnée de r_{Si} , le taux effectif d'enrichissement en silicium est fonction de la température du substrat avec un maximum pour une température proche de 400°C. Cette condition correspond également au maximum d'énergie du signal de photoluminescence et au maximum de fraction cristalline d'après les mesures Raman. Une variation quelque peu différente de l'excès de silicium en fonction de la température de dépôt a été constatée par Yamamoto et al. [17]. Selon ces auteurs, le silicium incorporé à partir d'un taux surfacique de pulvérisation de 17,8 % augmente de façon continue de 10% à 24% lorsque la température du substrat croît de 400°C à 800°C. Cependant, une telle augmentation continue du taux de silicium incorporé est prévisible avec le seul accroissement de la surface de silicium pulvérisé r_{Si} . Une combinaison de la variation r_{Si} avec l'étude qui vient d'être faite sur l'influence de la température du substrat permet d'affiner notre analyse sur les conditions de dépôt gouvernant le taux d'enrichissement en silicium.

2.2. Rôle du taux surfacique de pulvérisation du silicium lors du dépôt

Pour compléter donc notre étude sur les paramètres régissant la composition et la microstructure du film de base, nous avons fait varier le nombre de plaquettes de silicium sur la cible de silice suivant la configuration de la figure III-3 du chapitre 3. Le rapport r_{Si} de la surface de silicium pulvérisé par rapport à la surface totale de la cible de silice a été varié de 0 à 25%. Pour rendre compte de l'évolution des propriétés d'émission et des caractéristiques structurales des couches en fonction des valeurs de r_{Si} , nous décrivons dans ce qui suit les résultats représentatifs obtenus sur les échantillons déposés à 500°C puis recuits à 1100°C.

2.2.1. Photoluminescence

Sur la figure IV-14 nous avons reproduit les spectres mesurés sur les échantillons spécifiés juste avant, en fonction du taux surfacique de pulvérisation du silicium r_{Si} . Pour les échantillons présentant des spectres décalés vers l'infrarouge, nous avons tenu à enregistrer leurs spectres avec les deux types de détecteurs dont nous disposons : le photomultiplicateur GaAs pour la partie visible et le détecteur Ge refroidi à l'azote liquide pour la partie

infrarouge. Nous avons reporté sur la figure IV-15 les évolutions de chacune de l'intensité et de la position du pic de photoluminescence en fonction de r_{Si} pour les températures de substrat 200, 400, 500 et 700°C.

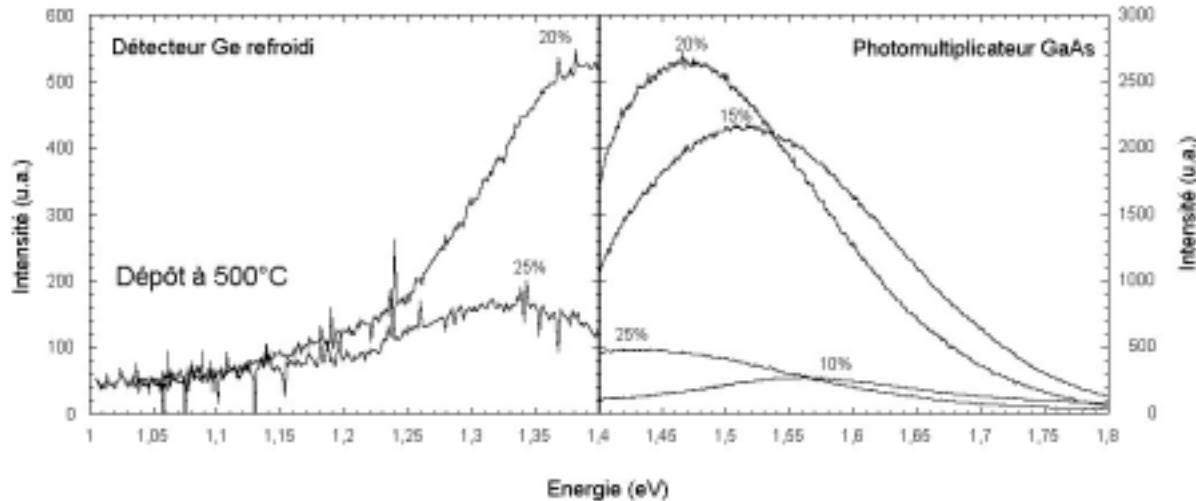


figure IV-14 : Spectres de photoluminescence des échantillons déposés à 500°C et recuits à 1100°C, en fonction du taux surfacique de pulvérisation du silicium r_{Si} . Les spectres de gauche sont obtenus avec le détecteur Ge refroidi, les spectres de droite avec le photomultiplicateur.

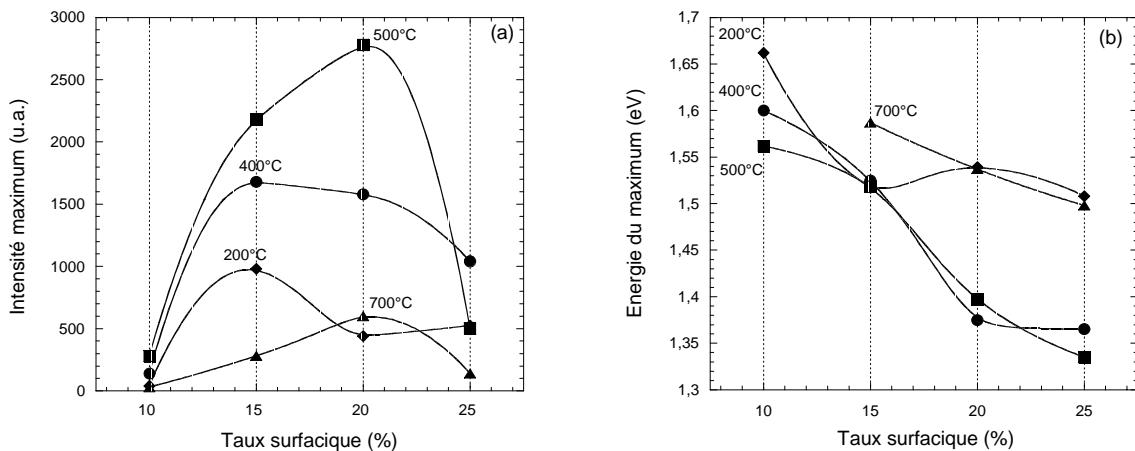


figure IV-15 : Intensités (a) et énergies (b) des maxima de photoluminescence en fonction du taux surfacique de pulvérisation pour les échantillons pulvérisés et recuits à 1100°C après avoir été déposés à 200, 400, 500 et 700°C .

Nous constatons que, pour toutes les températures de dépôt, une intensité maximale de photoluminescence est obtenue pour une valeur de r_{Si} de 20 % environ. En revanche, le maximum du signal de photoluminescence se déplace vers l'infrarouge lorsque r_{Si} est

augmenté. De telles évolutions ont été signalées par Kohno et al. [18] dont les spectres de photoluminescence mesurés à 77K concernent des échantillons également obtenus par pulvérisation mais non recuits. Leurs spectres présentaient une intensité maximale et une énergie minimale pour un taux surfacique de pulvérisation de 7,44%.

Comme prévisible, l'influence de r_{Si} sur le taux d'enrichissement en silicium est encore plus importante que celle de la température de substrat. Le besoin d'une quantification de l'excès de silicium incorporé nous a incité à tenter une telle évaluation via des mesures d'ellipsométrie spectroscopique, suivie d'une modélisation des spectres suivant un protocole spécifique développé à cet effet et décrit au chapitre 5.

2.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge

La figure IV-16 représente les spectres d'absorption infrarouge mesurés sous incidence normale (figures de gauche) et sous un angle de 65° (figures de droite) sur les échantillons avant (figures du haut) et après recuit à 1100°C (figures du bas). Rappelons que ces échantillons ont été préalablement déposés à 500°C avec des valeurs de r_{Si} variant de 10% à 25%. Les spectres des échantillons non recuits mesurés sous incidence normale montrent un déplacement du pic TO_3 vers les faibles énergies au fur et à mesure de l'augmentation de r_{Si} . Le recuit de ces mêmes échantillons conduit à une position quasi unique des pics TO_3 légèrement décalée par rapport à celle de la silice thermique. La variation du pic TO_4 n'est pas aisée à mettre en évidence, bien que son intensité accuse une légère augmentation avec r_{Si} pour les échantillons recuits. Quant aux spectres obtenus sous incidence de 65°, ils révèlent, d'une part, le pic LO_3 à 1250 cm^{-1} et font ressortir, d'autre part, la diminution de l'intensité de la paire $\text{LO}_4\text{-}\text{TO}_4$ à $1125\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ pour l'ensemble des échantillons après leur recuit ; ces évolutions étant d'autant plus marquées que la valeur de r_{Si} est importante.

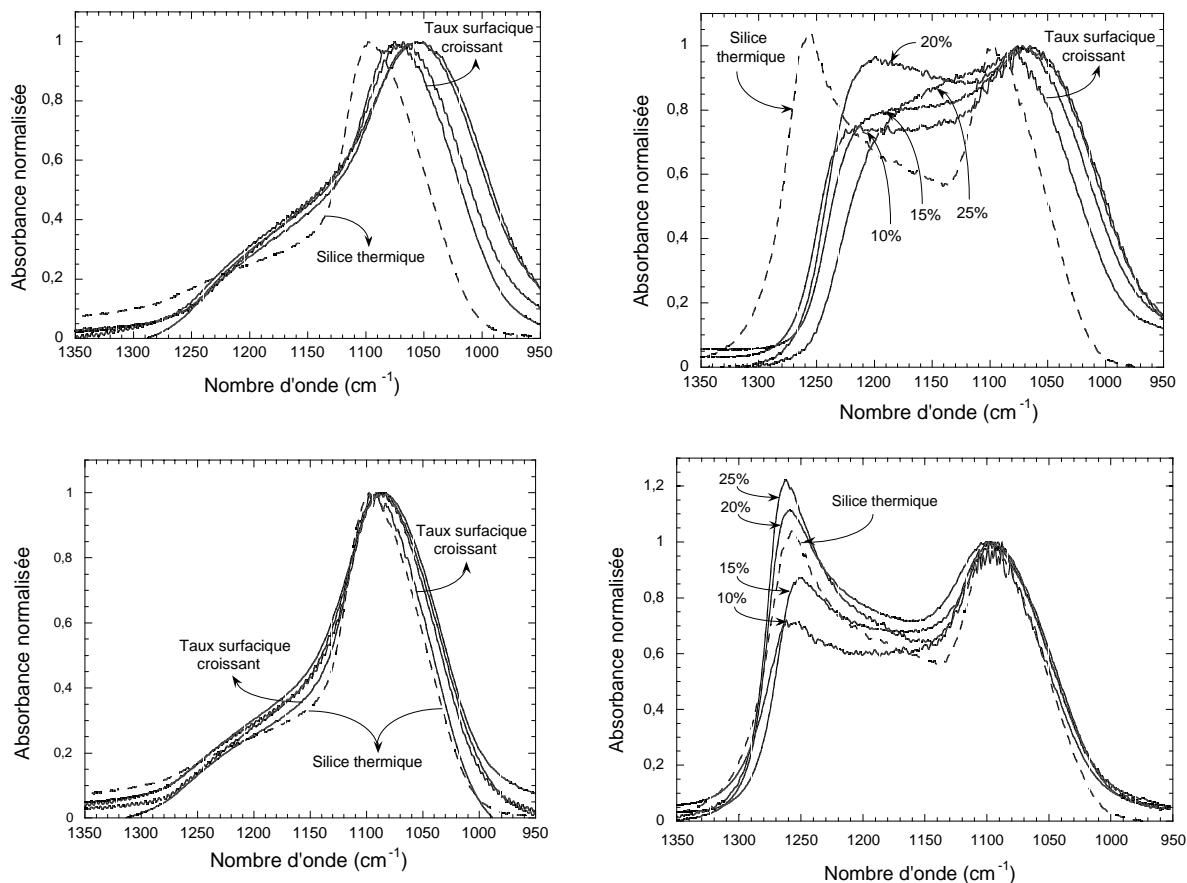


figure IV-16 : Spectres d'absorption infrarouge aux angles d'incidence de 0° (figures de gauche) et de 65° (figures de droite) pour les échantillons déposés à 500°C , avant (figures du haut) et après recuit à 1100°C (figures du bas), pour des taux surfaciques de pulvérisation du silicium de 10% à 25%. Pour une meilleure comparaison, le spectre d'un échantillon de silice thermique a été aussi reporté.

Comme mentionné auparavant, le déplacement du pic TO_3 par rapport à celui de la silice thermique stœchiométrique peut être considéré comme une fonction linéaire de l'excès de silicium dans la matrice [28]. Rappelons aussi que la détermination de cet excès est difficile, en raison notamment des différences dans les épaisseurs des échantillons (cf. chapitre 3). Néanmoins, les spectres d'absorption infrarouge révèlent qu'à température de dépôt donnée, l'enrichissement effectif des films non recuits croît avec r_{Si} du fait de l'écart croissant des spectres vis-à-vis de celui de SiO_2 . Concernant les échantillons recuits, leurs spectres apparaissent comme résultant d'une diminution de l'excès de silicium dans la matrice : une conséquence directe de la ségrégation du silicium sous forme de nanograins dans lesquels les liaisons homopolaires de type Si-Si sont peu actives en absorption infrarouge. Les écarts par rapport à la stœchiométrie de la matrice de silice sont plus faibles et apparaissent indépendants de r_{Si} . De plus, le recuit entraîne une réduction du désordre dans les

films, lequel est encore plus faible pour les films moins riches en silicium pour des raisons évidentes liées à la diminution des interstitiels. L'interprétation de l'augmentation du pic LO₃ se révèle, quant à elle, assez délicate. Ce pic résulte de la même vibration d'elongation asymétrique de la liaison Si-O-Si que celle qui donne naissance au pic TO₃. Bien qu'il s'agisse d'un mode de vibration longitudinal, il est capable d'interagir avec le faisceau infrarouge de polarisation transverse à cause d'un effet de couplage avec le mode transverse TO₃ décrit par Berreman [11]. De plus, Olsen et Shimura [29] ont remarqué que ce pic n'était présent que dans deux phases de la silice cristalline (coésite et cristobalite), les seules à présenter des liaisons Si-O-Si à 180°. Olsen et Shimura pensent que des liaisons à 180° sont présentes à l'interface entre substrat de silicium et silice thermique et permettent d'obtenir la plus grande densité latérale de couverture des interfaces et donc la plus faible densité de liaisons pendantes. Par conséquent, l'augmentation constatée de l'intensité du pic LO₃ lorsque le taux surfacique de pulvérisation du silicium est augmenté serait due à l'élévation de la densité de liaisons Si-O-Si à 180° aux interfaces nanograins/matrice, entraînant la diminution de la densité de liaisons pendantes au niveau des interfaces.

2.2.3. Cas particulier des échantillons peu riches en silicium

Un examen attentif des spectres de photoluminescence de la figure IV-9 relatifs aux échantillons peu riches en silicium ($r_{Si}=10\%$) montre une structure du côté des hautes énergies, distincte de la bande rouge principale à 1,55-1,65 eV. La figure IV-17 montre la partie haute énergie d'un ensemble de spectres de photoluminescence d'échantillons recuits à 1100°C mais ayant été peu ou pas enrichis en silicium. Il s'agit notamment de couches déposées à l'origine à partir d'une cible soit nue, soit couverte en surface par 10% de silicium ($r_{Si}=10\%$) avec des températures n'autorisant que de faibles incorporations de silicium. La caractéristique commune des spectres de ces échantillons est l'existence d'un ou plusieurs pics de photoluminescence à haute énergie avec une intensité relativement faible allant jusqu'à 20 fois moins que celle de la bande rouge. La position de chacun de ces maxima varie selon les échantillons entre 1,8 et 2,3 eV. Ces pics sont également présents dans les spectres des échantillons de silice obtenue par pulvérisation d'une cible de silice pure et accusent quelques variations avec le recuit. En revanche, la silice thermique pure ne présente aucun signal de photoluminescence dans l'intervalle étudié.

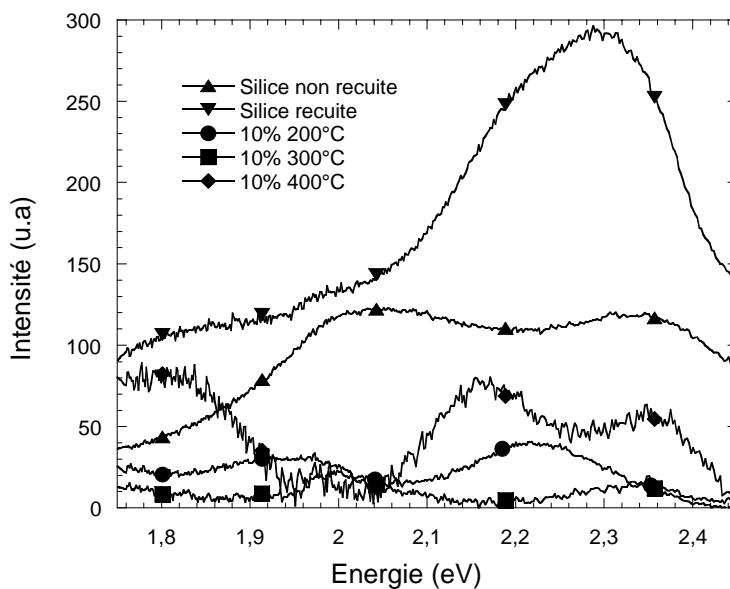


figure IV-17 : Spectres de photoluminescence dans le domaine orangé-vert des échantillons les moins riches en silicium. On a ajouté les spectres de deux échantillons de silice pulvérisée pure déposés à froid, avant et après recuit à 1100°C.

Des pics similaires situés dans la même gamme d'énergie ont été observés par Augustine et al. [30] sur des échantillons pulvérisés ainsi que par d'autres sur du silicium poreux [31,32] ou sur des systèmes obtenus par implantation [2,4]. Dans des études portant sur la silice pure stœchiométrique, plusieurs équipes ont également rapporté l'observation d'une bande de photoluminescence située dans ce domaine de haute énergie [33,34].

2.3. Synthèse et discussion

Les résultats décrits et commentés plus haut sur les effets de la température de substrat et ceux du taux surfacique du silicium, r_{Si} , ont révélé les caractéristiques suivantes :

- pour toutes les valeurs de r_{Si} , la photoluminescence des films recuits à 1100°C présente une intensité maximale et une énergie minimale lorsque la température de dépôt est proche de 400-500°C ;

- l'étude des propriétés structurales sur des échantillons type déposés avec $r_{\text{Si}} = 20 \%$, réalisée par spectroscopie de diffusion Raman et par XPS, a donné des résultats assez cohérents : la fraction cristalline maximale coïncide avec le plus fort enrichissement en silicium (rapport des concentrations atomiques Si/O maximal) obtenu pour une température de dépôt proche de 400-500°C ;

- quelle que soit la température de dépôt, la position du pic de photoluminescence se déplace vers les basses énergies lorsque r_{Si} est augmenté ;

- il existe une valeur optimale d'enrichissement en silicium pour laquelle l'intensité du signal de photoluminescence est maximum. Cette valeur correspond au dépôt obtenu avec $r_{\text{Si}} = 20\%$;

- la spectroscopie d'absorption infrarouge montre que le recuit conduit à une séparation de phase entre le silicium qui précipite et la matrice hôte. Cette dernière se rapproche de la silice thermique stœchiométrique, conjointement avec une diminution du désordre, de façon d'autant plus importante que r_{Si} est faible. Cependant, la densité de liaisons Si-O-Si à 180° augmente lorsque ce taux augmente, impliquant la diminution de la densité de liaisons pendantes au niveau des interfaces ;

- les échantillons pas ou peu riches en silicium présentent, en plus de la bande rouge, un ou plusieurs pics de photoluminescence dans la région 1,8-2,3 eV, non observés dans la silice thermique.

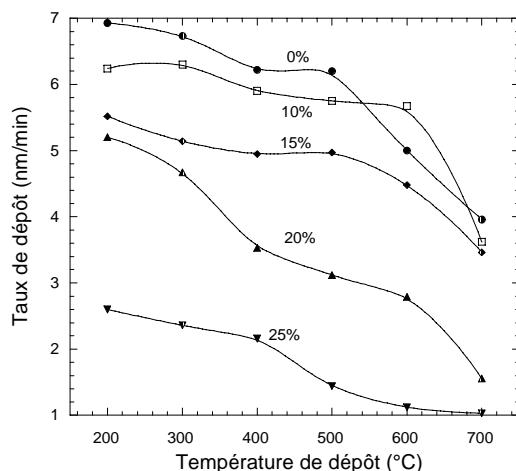


figure IV-18 : Taux moyen de dépôt en fonction de la température de substrat lors du dépôt, pour tous les taux d'enrichissement en silicium étudiés. La ligne est un guide pour l'œil.

Parmi les diverses particularités rapportées jusqu'ici, l'incorporation d'un maximum de silicium pour une température de dépôt proche de 400-500°C est la plus difficile à interpréter. S'agissant du silicium seul, la vitesse à laquelle il est déposé lorsque l'on procède à la décomposition en phase vapeur (PECVD) de silane [35] ou la pulvérisation d'une cible de silicium sous hydrogène pur a été trouvée croître avec la température de dépôt [36]. Cependant, la figure IV-18 montre que le taux de dépôt de nos échantillons est décroissant en

fonction de la température de substrat, d'une part, et du taux surfacique de pulvérisation r_{Si} , d'autre part. La conclusion sur l'évolution du taux de silicium incorporé en fonction de la température de substrat nécessiterait une étude approfondie de la dépendance différente vis-à-vis de la température du substrat de l'adhérence, de la diffusivité et de l'éventuelle réactivité des radicaux silicium-oxygène présents dans le plasma lors du dépôt. Une telle étude peut constituer un prolongement naturel du présent travail.

A la lumière des corrélations établies plus haut entre l'excès de silicium dans la matrice, d'une part, et chacun des paramètres de dépôt (température de dépôt, taux surfacique de pulvérisation du silicium), nous proposons ici une interprétation basée sur les modèles précédemment cités. Le modèle de Kanemitsu [23], non encore totalement écarté, semble ne plus s'accommoder des résultats présentés sur les effets des conditions de dépôt. En effet, la position du pic de photoluminescence de nos échantillons présente ici une évolution notable et assez significative, allant de 1,40 à 1,65 eV. Cette variation est loin d'être négligeable et ne nous permet plus d'envisager l'implication d'états d'interface radiatifs décrits par Kanemitsu comme un niveau invariant par rapport à la bande de valence. Seuls donc les modèles basés sur le confinement des porteurs apparaissent en mesure de rendre compte d'un tel déplacement en énergie. Ils autoriseraient les explications suivantes :

- la corrélation observée entre le taux de silicium en excès et la position en énergie du pic de photoluminescence s'expliquerait par la formation de grains dont la taille moyenne croît avec la quantité de silicium dans le film. On s'attend alors à un confinement moins efficace des porteurs avec pour conséquence le rétrécissement du gap et la diminution de l'énergie des photons réémis ;

- l'existence d'un maximum d'intensité de photoluminescence en fonction du taux d'enrichissement effectif peut être corrélé à la formation de gros grains dont la densité augmente avec l'enrichissement en silicium. La taille de tels grains pourrait dépasser la taille critique de confinement pour une émission dans le visible et l'augmentation de leur densité conduit dans ce cas à la décroissance de la photoluminescence visible. On peut également penser qu'au-delà d'un certain taux d'enrichissement, la densité des grains serait telle qu'un phénomène de percolation pourrait survenir.

Par ailleurs, il semble que la cristallisation du silicium provoquée par le recuit ne soit pas indispensable pour l'obtention d'un signal de photoluminescence. Ce signal devient moins intense mais reste notable, en dépit du manque de preuve de cristallisation. C'est pourquoi,

parmi les modèles de confinement, il convient de distinguer le confinement quantique des porteurs dans un nanocristal (Canham [21]) du confinement quantique dans des amas amorphes (Allan et al. [37]) ou encore du confinement spatial (Estes et Model [24]). Ces deux derniers modèles ont été proposés pour rendre compte de propriétés de photoluminescence dans le visible du silicium poreux obtenu par attaque électrochimique de silicium amorphe [38] et des couches obtenues par évaporation de monoxyde de silicium [5]. Nos échantillons présentent une photoluminescence d'intensité maximale lorsque l'excès de silicium ségrégué par le recuit a été cristallisé. Est-ce que cela signifie que le rendement quantique de photoluminescence des grains cristallisés est plus important que celui des grains amorphes ? Rien ne permet de l'affirmer, mais l'obtention d'une interface silicium/silice abrupte, passivée, et proche de la stœchiométrie, est susceptible d'être favorisée par la cristallisation du silicium. Dans de telles conditions, les défauts d'interface jouant le rôle de centre de recombinaison non radiative seraient réduits et ceci contribuerait à l'augmentation de l'efficacité de la photoluminescence. Les échantillons dont le taux surfacique de pulvérisation est le plus faible (10%) présentent les spectres de photoluminescence les moins intenses et la densité la moins élevée de liaisons Si-O-Si à 180°. Ce constat impliquerait l'existence d'une forte densité de liaisons pendantes à l'interface de type SiO_x ($x < 2$) entourant les nanoparticules de silicium qui affecteraient l'efficacité de photoluminescence, d'où la faible intensité mesurée dans les échantillons obtenus avec de faibles valeurs de r_{Si} . On pourrait également attribuer la faible intensité de photoluminescence à un effet de confinement quantique, sachant que le seuil d'absorption du film croît lorsque la taille de grains diminue. Il existerait donc une taille moyenne de grains au-dessous de laquelle les photons excitateurs ne seraient plus absorbés, entraînant une diminution du nombre de photons réémis. Cette dernière hypothèse nous paraît improbable à la lumière de la mesure réalisée à Barcelone des spectres de photoluminescence montrés dans la figure IV-19. Ces spectres ont été obtenus en illuminant un échantillon recuit à 1100°C initialement déposé à 500°C avec $r_{\text{Si}} = 15\%$ avec deux sources : un laser bleu à 2,54 eV et un autre ultraviolet à 3,81 eV. On constate que le spectre obtenu avec le laser UV est quelque peu plus intense et légèrement décalé vers les hautes énergies. Ceci peut s'expliquer par la contribution à la photoluminescence de grains trop petits pour absorber les photons de 2,54 eV. Cependant, l'écart entre ces deux spectres est faible pour expliquer les importantes différences d'intensité de la photoluminescence en fonction de r_{Si} , dont l'origine est vraisemblablement due aux variations de la densité de défauts d'interface en fonction de la température de substrat.

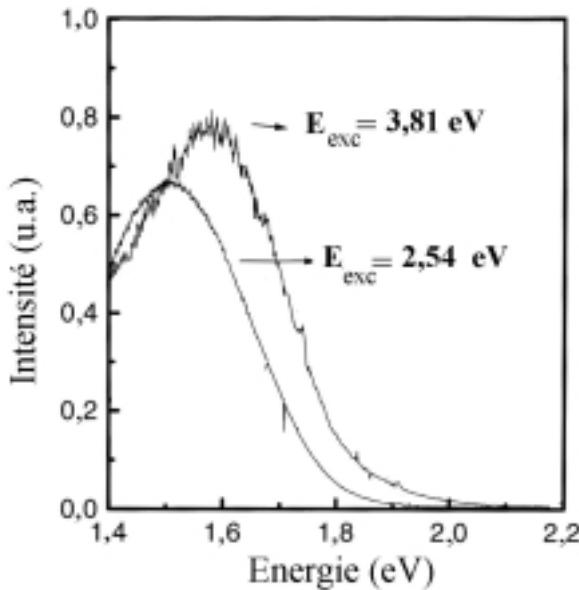


figure IV-19 : Spectres de photoluminescence de l'échantillon recuit à 1100°C, initialement déposé à 500° avec un taux r_{Si} de 15%, obtenus en utilisant une raie excitatrice bleue ($E=2,54 \text{ eV}$) et une autre ultraviolette ($E=3,81 \text{ eV}$).

Concernant les pics de photoluminescence d'énergie élevée émis par les échantillons peu riches en silicium ou par ceux obtenus à partir d'une cible de silice pure, leur origine est différente de celle de la bande rouge. Cette origine semble résider dans les défauts de type radiatifs évoqués au chapitre 2. Il peut donc s'agir des NBOHC décrits par Prokes et Glembocki [22] qui émettent entre 1,9 et 2,1 eV, ou bien de lacunes neutres d'oxygène dont la photoluminescence est, d'après Nishikawa et al. [39], située entre 2,3 et 2,7 eV. Les émissions de nos échantillons sont très faibles et peuvent être occultées par la bande rouge dont l'intensité augmente lors des premiers stades d'enrichissement en silicium. Il n'est cependant pas exclu que l'incorporation croissante de silicium contribue à la disparition des défauts radiatifs, via une reconstruction des liaisons et de la structure.

Les propriétés de photoluminescence dans la partie rouge du spectre trouvent manifestement leur origine dans l'existence des nanograins de silicium, formés au sein de la matrice de silice sous l'effet du recuit à température élevée ($\geq 1000^\circ\text{C}$). La mesure du taux de silicium en excès apparaît déterminante pour la compréhension des phénomènes mis en jeu et la recherche d'une origine crédible à la photoluminescence émise. Comme signalé auparavant, cette quantification a été tentée à l'aide des mesures et des modélisations des spectres d'ellipsométrie, décrites et commentées au chapitre 5. Mais dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons comparer les propriétés de nos échantillons avec celles de deux autres

types d'échantillons dans lesquels les interfaces nanograins/milieu environnant sont plus abruptes, grâce à l'existence d'une silice stoechiométrique, native ou thermique. Il s'agit, d'une part, de couches minces de silice thermique implantées d'ions silicium et ensuite recuits et, d'autre part, d'échantillons de silicium poreux intentionnellement oxydé.

3. Étude comparative avec des structures similaires

Nous avons eu, au cours de la réalisation de ce travail, la possibilité de comparer les propriétés de nos échantillons obtenus par pulvérisation à celles de deux autres types d'échantillons. Le premier type consiste en des couches minces de silice implantée d'ions silicium élaborées par nos partenaires espagnols du Departament d'Electronica de l'Université de Barcelone. Quant au second type d'échantillon, il s'agit de silicium poreux obtenu par voie électrochimique et élaboré par F. Ozanam au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) de l'École Polytechnique à Palaiseau. La comparaison de ces deux types d'échantillons avec nos couches pulvérisées est de nature à nous permettre de mieux préciser les mécanismes qui prennent part à la photoluminescence intense observée pour chacun d'entre eux, et plus particulièrement le rôle qui pourrait être assigné à la qualité de l'interface entre les nanograins de silicium et le milieu environnant.

3.1. Comparaison avec les échantillons implantés

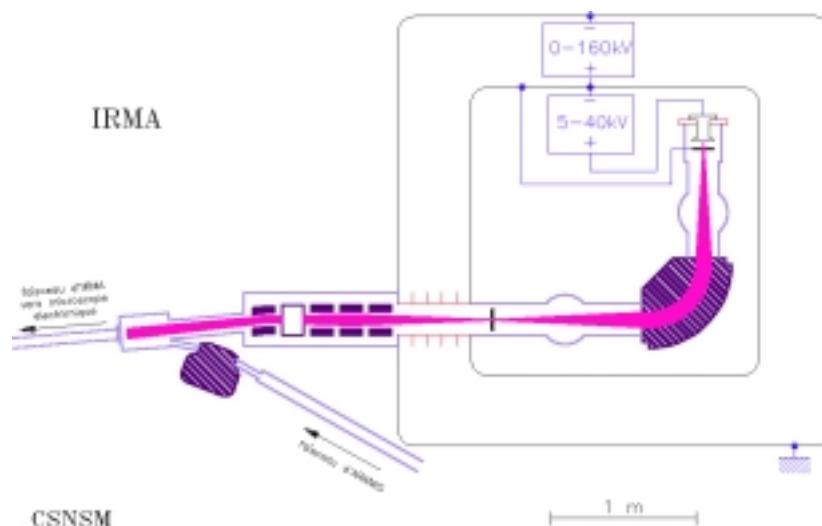


figure IV-20 : Représentation schématique d'un implanteur ionique (d'après [40]).

Nous avons réalisé l'implantation d'ions silicium dans de la silice thermique dans un dispositif pouvant être représenté par le schéma reporté dans la figure IV-20. Ces échantillons ont été réalisés en Espagne par implantation d'ions silicium d'énergie 150 keV pour une dose de $3,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ dans une couche de silice thermique d'épaisseur 80 nm non intentionnellement chauffée. La dose de $3,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ correspond à un enrichissement en silicium d'environ 30% dans la zone implantée, épaisse de 200 nm d'après les simulations TRIM. Cette étude comparative implanté-pulvérisés a fait l'objet d'une publication commune Caen-Barcelone [41].

La figure IV-21 compare les spectres de photoluminescence des échantillons pulvérisés et implantés, après leur recuit simultané sous azote à 1100°C. Nous y avons représenté les spectres de deux échantillons pulvérisés dont l'un présente la plus forte intensité (P1), et l'autre le plus décalé vers les hautes énergies (P2). Rappelons que l'intensité de photoluminescence est normalisée par l'épaisseur de la couche active, qui représente l'ensemble de la couche pour les échantillons pulvérisés mais seulement la zone épaisse de 200 nm environ qui a reçu les ions silicium, pour l'échantillon implanté. Il ressort de cette comparaison qu'à intensité égale, la photoluminescence de l'implanté est située à une énergie plus élevée que celle du pulvérisé. De même, à position identique du pic, l'intensité de photoluminescence de l'implanté est 10 fois supérieure à celle du pulvérisé.

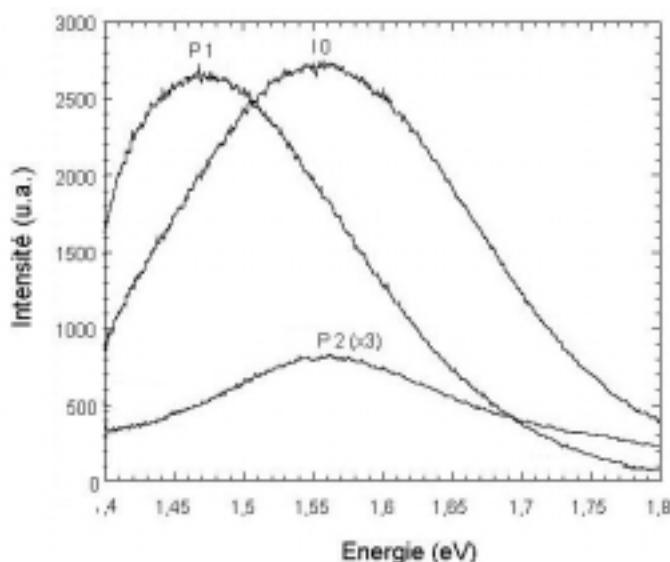


figure IV-21 : Comparaison entre les spectres de photoluminescence d'un échantillon implanté (I0 : implanté à froid, à $3,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) et de deux pulvérisés (P1, P2 : déposés à 500°C respectivement avec des taux surfaciques d'enrichissement de 20 % et 10 %).

La figure IV-22 compare les spectres d'absorption infrarouge en incidence normale et à 65° de deux échantillons implanté et pulvérisé (I0 et P2), présentant des spectres de photoluminescence de même énergie mais d'intensités différentes (facteur 10). Comme référence, nous avons reporté dans chacune des figures le spectre d'une couche de silice thermique. Le spectre infrarouge de l'implanté est plus proche de celui de la silice thermique, comparé au cas de l'échantillon pulvérisé. A cela s'ajoute un désordre moins important dans l'implanté, étant donné la hauteur réduite du pic TO_4 dans I0 par rapport à celle dans P2. Une autre indication sur la qualité de l'interface grain/matrice provient du pic LO_3 dont la hauteur pour l'échantillon implanté I0 est supérieure à celle du pulvérisé P2, ce qui signifie, d'après Olsen et Shimura [29], une plus forte densité de liaisons Si-O-Si à 180° aux interfaces en question et donc une moindre densité de liaisons pendantes.

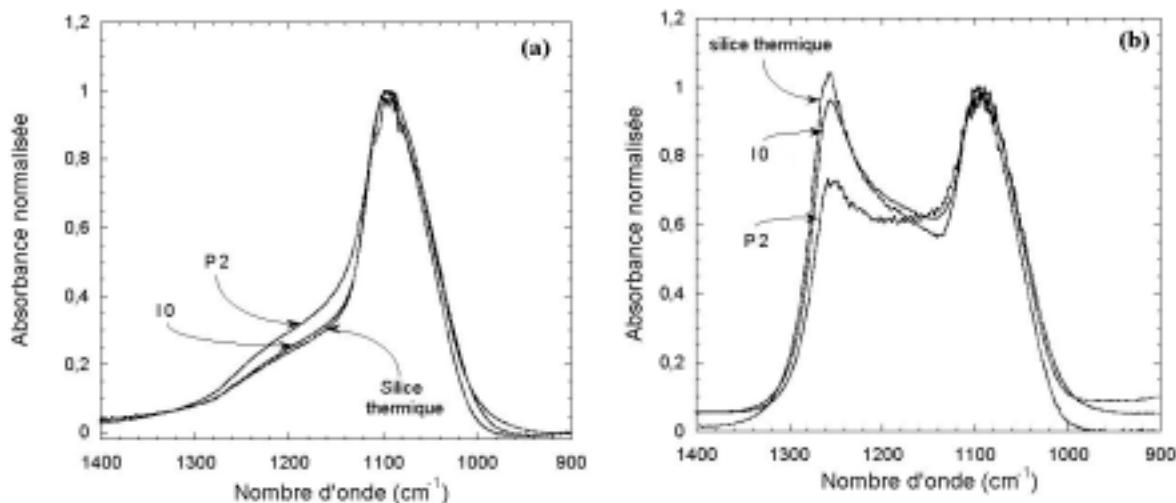


figure IV-22 : Comparaison entre les spectres d'absorption infrarouge en incidence normale (a) et à 65° (b) d'un échantillon implanté (I0 : implanté à froid, à $3,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) et d'un échantillon pulvérisé (P2 : déposé à 500°C avec un taux surfacique de pulvérisation de 10 %) présentant des spectres de photoluminescence dont le maximum est situé à la même énergie, mais entre les intensités desquels il existe un rapport 10 en faveur de l'implanté. On a ajouté le spectre d'un échantillon de silice thermique.

Une passivation de l'interface semble donc nécessaire pour optimiser le signal de photoluminescence provenant de nanostructures de silicium insérées dans de la silice. La comparaison des propriétés de nos échantillons avec celles du silicium poreux permettra d'éclairer davantage le rôle de la silice passivante à la surface des nanostructures de silicium. Car le développement de cette silice par oxydation intentionnelle s'est avérée nécessaire pour une bonne efficacité d'émission du silicium poreux, dont les premiers dispositifs optoélectroniques viennent d'être élaborés [42], en dépit de sa pauvre tenue mécanique.

3.2. Comparaison avec des échantillons de silicium poreux

Le but de la comparaison des propriétés de photoluminescence de nos échantillons pulvérisés avec celles du silicium poreux est de déterminer s'il était possible de tirer profit de la meilleure solidité de nos structures pour une efficacité de photoluminescence comparable. Nous avons reporté sur la figure IV-23 les spectres obtenus pour deux échantillons pulvérisés le plus intense (P1), et le plus décalé vers les hautes énergies (P2), ainsi que ceux obtenus pour deux échantillons poreux élaborés par F. Ozanam, du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'École Polytechnique. Ces derniers ont été réalisés à partir d'une plaquette de silicium type p, dopé au bore, d'orientation (100) et de résistivité 10-15 $\Omega\cdot\text{cm}$. Ils présentent une porosité de 85 % et une épaisseur de 1 μm . Ils ont été anodisés pendant 150 s avec un courant de 10 mA/cm^2 dans une solution eau-éthanol comportant 15% d'acide fluorhydrique. L'un des échantillons (PO1) a été oxydé par post-anodisation à courant constant de 2,5 mA/cm^2 pendant 120 s dans un mélange molaire d'acide chlorhydrique et de chlorure de calcium CaCl_2 (les ions Ca^{2+} permettent la précipitation des ions fluorures qui auraient pu subsister). L'autre échantillon (PO2) n'a pas été intentionnellement oxydé, sa surface est donc supposée couverte par de l'hydrogène et quelques atomes d'oxygène provenant de l'inévitable oxydation atmosphérique.

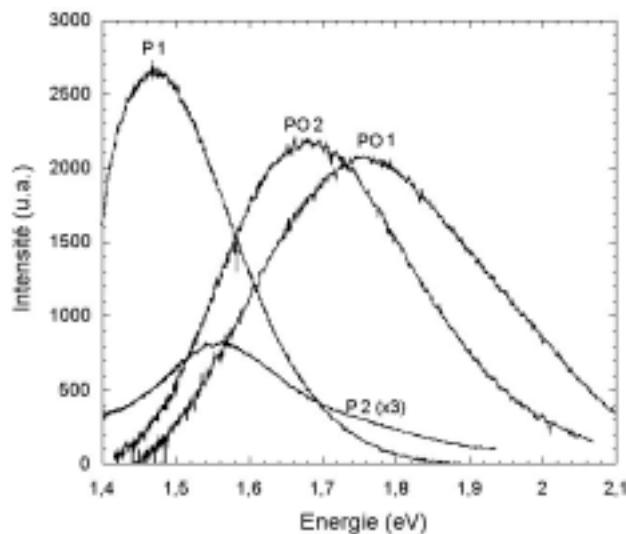


figure IV-23 : Comparaison entre les spectres de photoluminescence d'échantillons de silicium poreux (PO1 : oxydé par post-anodisation ; PO2 : silicium poreux brut) et pulvérisés (P1, P2 : déposés à 500°C respectivement avec des taux surfaciques d'enrichissement de 20 % et 10 %)

Les échantillons de silicium poreux présentent un spectre de photoluminescence dont l'intensité est comparable à celle de l'échantillon pulvérisé le plus intense. En revanche, le maximum de signal de photoluminescence des premiers est situé dans la partie haute énergie du spectre, comparé à celui des échantillons pulvérisés. Par ailleurs, nous constatons que les intensités des deux échantillons poreux sont quasi identiques, suggérant le fait d'avoir affaire à une passivation des surfaces aussi efficace dans l'un que dans l'autre des échantillons. Cependant, celui oxydé intentionnellement montre un pic légèrement décalé vers les hautes énergies, probablement en raison d'une légère réduction de la taille des nanostructures par l'oxydation prononcée, plaident ainsi pour une explication en terme de confinement quantique. Cette même explication pourrait aussi rendre compte du maximum plus « énergétique » du spectre du poreux par rapport à celui du pulvérisé, puisque l'oxydation efficace de la surface du premier s'effectue au détriment de la taille des nanostructures de silicium.

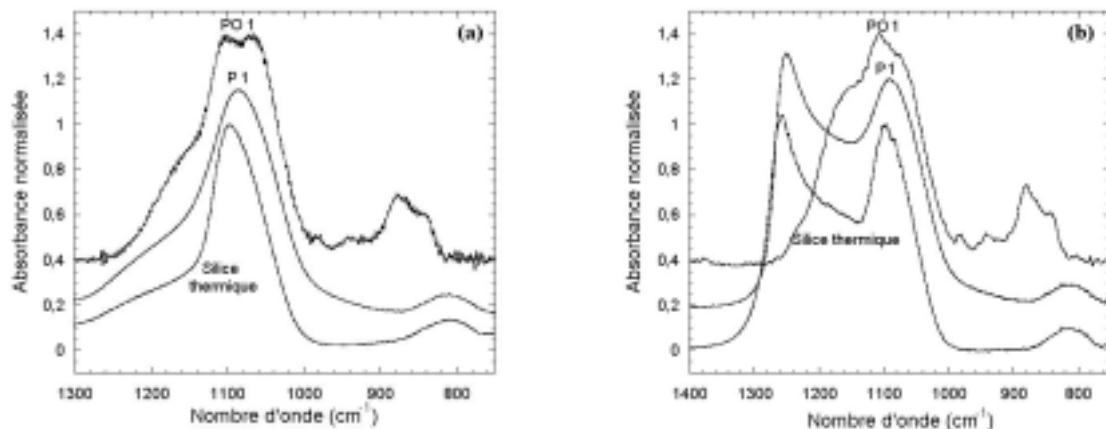


figure IV-24 : Spectres d'absorption infrarouge en incidence normale (a) et à 65° (b) d'un échantillon de silicium poreux (PO1 : oxydé par post-anodisation) et d'un échantillon pulvérisé (P1 : déposés à 500°C avec un taux surfacique de pulvérisation 20 %) dont les spectres de photoluminescence sont d'intensités voisines. On a ajouté un spectre provenant d'une couche de silice thermique pour comparaison. Les spectres sont décalés de 0,2 unité sur l'axe vertical.

Sur la figure IV-24, nous comparons les spectres d'absorption infrarouge obtenus sous incidence normale et sous une incidence de 65° sur les échantillons poreux et pulvérisés. La structure des spectres du poreux est assez différente de celle observée pour les pulvérisés : le pic TO_3 est dédoublé, le pic TO_2 à 810 cm^{-1} , signature du mode d'elongation symétrique de la liaison Si-O-Si, est absent mais une bande apparaît entre 820 et 900 cm^{-1} . Cette dernière est due à l'absorption de modes de cisaillement de la liaison Si-H₂ mais les autres caractéristiques

sont difficiles à expliquer sauf à considérer un effet dû à la faible épaisseur de la couche d'oxyde recouvrant les nanofilaments du silicium poreux. Néanmoins, il apparaît que l'une des composantes du pic TO_3 du poreux oxydé coïncide avec le pic TO_3 de la silice thermique, indiquant une composition quasi stœchiométrique de la couche de silice dans le poreux (loi de Pai [28]). Concernant l'absence du pic LO_3 pour les échantillons poreux, pic attribué par Olsen et Shimura [29] aux liaisons Si-O-Si à 180° , on peut estimer que la densité de celles-ci serait faible dans ce cas car les atomes de silicium liés à l'oxygène sont plus fréquemment situés à la surface du filament et l'angle de la liaison Si-O-Si est nécessairement inférieur à 180° .

3.3. Étude de la décroissance de photoluminescence

Nous avons jugé utile d'examiner le rôle joué par les états d'interface non radiatifs dans nos échantillons pulvérisés grâce à une mesure de durée de vie radiative effectué sur un échantillon déposé à 500°C avec un taux surfacique de pulvérisation de 20% et recuit à 1100°C . La figure IV-25 montre le spectre de déclin de la photoluminescence à 1,55 eV obtenu sur ledit échantillon. La photoluminescence présente un déclin dont la forme est reproduite par une exponentielle allongée définie par : $I = I_0 \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right)$, où I_0 est l'intensité à l'instant initial, τ la durée de vie caractéristique et β l'exposant d'elongation de l'exponentielle. Ce type de fonction a été fréquemment utilisé pour déterminer la valeur de τ pour les bandes de photoluminescence des semi-conducteurs amorphes [43]. Nous avons ainsi déterminé une valeur de 5,8 μs pour τ et une valeur de 0,44 pour β .

Ces valeurs sont comparables à celles de Ookubo et al. [44] ($\tau = 3,0 \mu\text{s}$ et $\beta = 0,46$) déterminées pour une énergie de photoluminescence de 1,9 eV de leur échantillon de silicium poreux. Elles diffèrent cependant quelque peu des valeurs déterminées par Pavesi et al. [45] ($\tau = 38 \mu\text{s}$ et $\beta = 0,73$) pour une photoluminescence à 1,73 eV sur du silicium poreux également. La valeur de la durée de vie radiative τ est aussi inférieure à celle déterminée par Calcott et al. [46] ($\tau = 60 \mu\text{s}$ à 1,77 eV) toujours sur du silicium poreux. Dans ce dernier cas, la valeur de τ a été trouvée en prenant l'instant auquel $I = I_0 / e$, ce qui correspondrait à une valeur de 12,8 μs pour nos échantillons. Concernant des échantillons implantés non recuits, Brongersma et al. [47] ont déterminé le couple de valeurs $\tau = 12 \mu\text{s}$ et $\beta = 0,63$ à 1,77 eV, des valeurs relativement proches des nôtres. Leurs valeurs évoluent néanmoins vers $\tau = 43 \mu\text{s}$ et

$\beta = 0,79$ après oxydation pendant 29 minutes à 1000°C. La même équipe avait antérieurement [48] déterminé une valeur très supérieure : 630 μ s à 1,65 eV. Par ailleurs, les échantillons de nanopoudres de silicium oxydé de Kanemitsu [49], obtenues par ablation laser de silane, présentent une durée de vie de 300 μ s pour une énergie de 1,55 eV, très supérieure à celle déterminée pour nos échantillons.

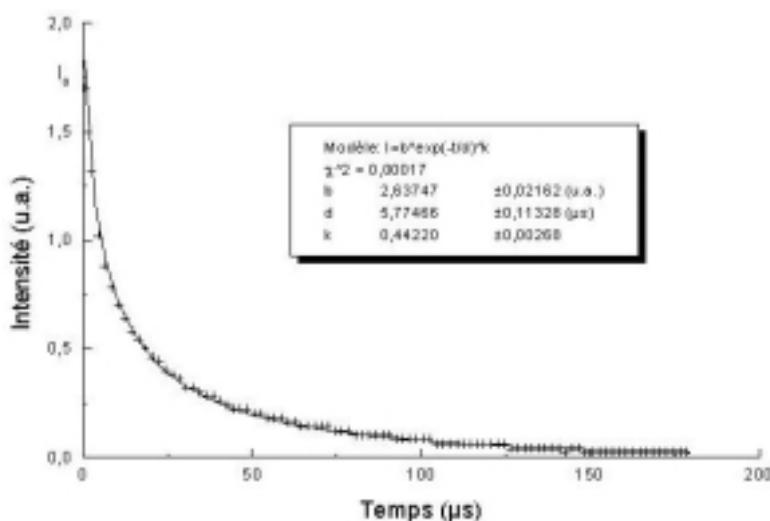


figure IV-25 : Spectres de déclin de photoluminescence à 1,55 eV obtenu sur l'échantillon déposé à 500°C avec un taux surfacique de 20% après recuit à 1100°C (expérimental : croix, calculé : ligne continue). La durée de vie de la photoluminescence déterminée à partir d'un modèle d'exponentielle allongée est de 5,8 μ s.

Il apparaît donc que notre durée de transition radiative, de l'ordre de 5 μ s, est relativement faible par rapport à la plupart des valeurs rapportées dans la littérature, notamment pour le silicium poreux. On pourrait interpréter cette différence sur la base de la compétition existante entre les processus de recombinaisons radiative et non radiative, sachant que la probabilité de recombinaison non radiative est une fonction croissante de la densité de centres non radiatifs. Donc, plus la densité de défauts non radiatifs est importante, plus le processus de recombinaison radiative doit être court afin d'éviter une recombinaison via ces défauts. Or, les échantillons implantés et le silicium poreux présentent une densité de défauts non radiatifs moindre que dans nos échantillons. Par conséquent, la durée de vie radiative peut donc être plus longue que dans notre cas, expliquant ainsi les valeurs plus importantes de durée de vie mesurées pour ces types d'échantillons.

3.4. Conclusion

A la lumière de cette comparaison entre les propriétés de photoluminescence et structurales de nos échantillons pulvérisés et leurs homologues implantés et poreux, il apparaît qu'une interface de qualité, exempte de défauts, entre les nanostructures de silicium et la silice environnante est une condition essentielle pour l'efficacité de l'émission lumineuse. Alors que les échantillons implantés et de silicium poreux présentent une faible densité d'états non radiatifs aux interfaces, mise en évidence par absorption infrarouge, cette densité est, par contre, plus importante dans nos échantillons pulvérisés, expliquant ainsi le rendement de luminescence plus faible. La matrice de silice des échantillons pulvérisés présente aussi un certain écart par rapport à la stoechiométrie, avec le désordre inhérent à cet écart. Enfin, la durée de vie relativement courte mesurée dans nos échantillons pulvérisés est compatible avec l'existence de processus de recombinaison non radiative liés aux défauts, plus nombreux dans nos échantillons que dans les autres types d'échantillons, implantés ou poreux.

4. Bilan

Les nanostructures de silicium élaborées par pulvérisation cathodique ont montré une activité de photoluminescence intense dans le domaine du visible, comparable à celle observée dans des structures obtenues par implantation ou par voie électrochimique (poreux). Cette propriété se manifeste seulement lorsque les couches déposées sont soumises à un recuit à une température suffisamment élevée ($>900^{\circ}\text{C}$). Cette intense photoluminescence semble provenir de la recombinaison radiative de porteurs photogénérés et confinés au sein des amas ou grains de silicium formés lors du recuit. Une séparation des phases entre le silicium précipité ou ségrégué et la silice de la matrice a été constatée après recuit, conjointement avec une diminution du désordre structural de la matrice et de la densité de défauts. Le caractère cristallin ou amorphe ne paraît pas une condition nécessaire pour l'obtention d'un signal de photoluminescence, bien que la cristallisation des particules de silicium soit accompagnée d'une meilleure séparation des phases avec une interface plus abrupte ayant une densité réduite de défauts, conduisant à une amélioration sensible du rendement quantique. Comparée à celle qui prévaut dans les structures obtenues par implantation ou celles entourées de pores, cette interface est apparemment de moindre qualité mais ne nuit pas outre mesure à l'intensité

de photoluminescence détectée qui reste pour autant compétitive compte tenu du caractère aisément préparé par pulvérisation.

Dans le chapitre suivant, nous explorons les évolutions des paramètres optiques de nos films composites par des mesures d'ellipsométrie spectroscopique. La modélisation des spectres obtenus est supposée nous permettre une certaine quantification de l'excès de silicium incorporé dans l'espoir de corrélérer aux propriétés de photoluminescence observées.

Références du chapitre 4

1. W. Skorupa, R.A. Yankov, E. Tyschenko, H. Fröb, T. Böhme et K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2410 (1996)
2. P. Mutti, G. Ghislotti, S. Bertoni, L. Bonoldi, G.F. Cerofolini, L. Meda, E. Grilli et M. Guzzi, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 851 (1995)
3. T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata et S. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **83**, 2228 (1998)
4. T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita et N. Itoh, *J. Appl. Phys.* **75**, 7779 (1994)
5. H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal et A. Burneau, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3157 (1998)
6. M. Zhu, Y. Han, R.B. Wehrspohn, C. Godet, R. Etemadi et D. Balltaud, *J. Appl. Phys.* **83**, 5386 (1998)
7. S. Hayashi, T. Nagareda, Y. Kanzawa et K. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 3840 (1993)
8. Y. Kanzawa, S. Hayashi et R. Yamamoto, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 4823 (1996)
9. Q. Zhang, S.C. Bayliss et D.A. Hutt, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1977 (1995)
10. H.Z. Song, X.M. Bao, N.S. Li et X.L. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 356 (1998)
11. D.W. Berreman, *Phys. Rev.* **130**, 2193 (1963)
12. Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matumoto, T. Futagi et H. Mimura, *Phys. Rev. B* **48**, 2827 (1993)
13. T. D. Shen, I. Shmagin, C.C. Koch, R.M. Kolbas, Y. Fahmy, L. Bergman, R.J. Nemanich, M.T. McClure, Z. Sitar et M.X. Quan, *Phys. Rev. B* **55**, 7615 (1997)
14. T. Shimizu-Iwayama, Y. Terao, A. Kamiya, M. Takeda, S. Nakao et K. Saitoh, *Nanostructured Materials* **5**, 307 (1995)
15. B. Garrido, M. López, S. Ferré, A. Romano-Rodríguez, A. Pérez-Rodríguez, P. Ruterana et J. R. Morante, *Nuclear. Instr. Meth. B* **120**, 101 (1996)
16. H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki et T. Nakagiri, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2379 (1990)
17. M. Yamamoto, R. Hayashi, K. Tsunetomo, K. Kohno et Y. Osaka, *Jap. J. Appl. Phys.* **30**, 136 (1991)
18. K. Kohno, Y. Osaka, F. Toyomura et H. Katayama, *Jap. J. Appl. Phys.* **33**, 6616 (1994)

19. T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D. Hole et P.D. Townsend, *J. Appl. Phys.* **83**, 6018 (1998)
20. A.D. Lan, B.X. Liu et X.D.Bai, *J. Appl. Phys.* **82**, 5144 (1997)
21. L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990)
22. S.M. Prokes et O.J. Glembocki, *Phys. Rev. B* **49**, 2238 (1994)
23. Y. Kanemitsu, N. Shimizu, T. Komoda, P. Hemment et B. Sealy, *Phys. Rev. B* **54**, R14329 (1996)
24. M.J. Estes et G. Moddel, *Phys. Rev. B* **54**, 14633 (1996)
25. S. Charvet, R. Madelon, R. Rizk, B. Garrido, , O. González-Varona, M. López, A. Pérez-Rodríguez et J.R. Morante, *J. Luminesc.* **80**, 241 (1999)
26. Y. Osaka, K. Tsunetomo, F. Toyomura, H. Myoren et K. Kohno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** part 2, L365 (1992)
27. A. Götz, G. Lucowsky, K. Koh, D. Wolfe, H. Niimi, et H. Kurz, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 1097 (1997)
28. P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi et G. Lucowsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 689 (1986)
29. J.E. Olsen et F. Shimura, *J. Appl. Phys.* **66**, 1353 (1989)
30. B.H. Augustine, E.A. Irene, Y.J. He, K.J. Price, L.E. McNeil, L.N. Christensen, D.M. Maker, *J. Appl. Phys.* **78** 4020 (1995)
31. P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane et D. Brumhead, *J. Phys. : Condens. Matter* **5**, L91 (1993)
32. V. Petrova-Koch, T. Muschik, D. I. Kovalev, F. Koch et V. Lehmann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* **283**, 179 (1993)
33. J.H. Stathis et M.A. Kastner, *Phys. Rev. B* **35**, 2972 (1987)
34. L. Skuja, *Solid State Commun.* **84** 613 (1992)
35. J.L. Andújar, E. Bertran, A. Canillas, J. Campmany et J.L. Morenza, *J. Appl. Phys.* **69** 3757 (1991)
36. A. Achiq, R. Rizk, R. Madelon, F. Gourbilleau et P. Voivenel, *Thin Solid Films* **296**, 15 (1997)
37. G. Allan, C. Delerue et M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3161 (1997)
38. R.B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam et I. Solomon, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1885 (1996)
39. H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, M. Takiyama, A. Leki et Y. Ohki, *J. Appl. Phys.* **78**, 842 (1995)

40. J. Chaumont, F. Lalu, M. Salome, A.-M. Lamoise et H. Bernas, Nuclear Instrument. Meth. **189**, 193 (1981) ; documentation en ligne du groupe Semiramis du Centre de Spectroscopie Nucléaire et Spectrométrie de Masse d'Orsay <http://www-csnsm.in2p3.fr>
41. S. Charvet, R. Madelon, R. Rizk, B. Garrido, A. Pérez-Rodríguez, M. López, O. González-Varona et J.R. Morante, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol 486 (1198), sous presse
42. L. Tsybeskov, *Nanocrystalline Silicon for Optoelectronic Applications*, Material Research Society Bulletin **23** (1998)
43. R. Piazza, T. Bellini, V. Degiorgio, R. Goldstein, S. Leibler et R. Lipowsky, Phys. Rev. **B 38**, 7223 (1988)
44. N. Ookubo, H. Ono, Y. Ochiai, Y. Mochizuki et S. Matsui, Appl. Phys. Lett. **61**, 940 (1992)
45. L. Pavesi, M. Ceschini et F. Rossi, J. Luminesc. **57**, 131 (1993)
46. P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane et D. Brumhead, J. Luminesc. **57**, 257 (1993)
47. M.L. Brongersma, A. Polman, K.S. Min, E. Boer, T. Tambo et H.A. Atwater, Appl. Phys. Lett. **72**, 2577 (1998)
48. K.S. Min, K. V. Shcheglov, C.M. Yang, H. Atwater, M.L. Brongersma et A. Polman, Appl. Phys. Lett. **69**, 2033 (1996)
49. Y. Kanemitsu, Phys. Rev. **B 49**, 16845 (1994)

Chapitre 5

**Analyse quantitative par
spectroscopie ellipsométrique**

Chapitre 5 : Analyse quantitative par spectroscopie ellipsométrique

Parallèlement aux études des propriétés structurales de nos systèmes constitués de nanograins de silicium incrustés dans de la silice, nous avons effectué des mesures systématiques par ellipsométrie spectroscopique sur nos nanostructures Si/SiO₂. L'outil d'analyse employé présente un avantage décisif lié à son caractère non destructif, non perturbateur et non contaminant. Les spectres obtenus ont été numériquement reproduits dans une tentative de modélisation que nous décrivons plus bas. La simulation des spectres d'ellipsométrie a permis une estimation de la composition de nos films et de la fonction diélectrique des inclusions de silicium. La méthode de modélisation est basée sur l'utilisation de l'approximation du milieu effectif de Bruggemann [1]. Contrairement aux modélisations déjà existantes, la démarche suivie dans la reproduction des spectres tient compte de la modification éventuelle des grandeurs optiques du matériau qui peut, par exemple, être induite par la taille nanométrique des inclusions.

Nous commencerons par décrire la méthode utilisée. Les paramètres d'ajustement déduits du meilleur accord entre spectres simulés et spectres expérimentaux sont comparés ensuite aux valeurs correspondantes obtenues par profilométrie, par spectrophotométrie de transmission optique et, dans une certaine limite, par spectroscopie de photoélectrons X, permettant ainsi un test de la validité de cette méthode. Dans la troisième partie, nous présenterons les valeurs de la fraction de silicium et les spectres des paramètres optiques évalués pour l'ensemble de nos échantillons recuits. Nous commenterons dans une dernière partie la corrélation que l'on peut établir entre les données déduites de la modélisation et notamment le taux de silicium incorporé et les caractéristiques spectrales de la photoluminescence de ces échantillons.

1. Description des méthodes de modélisation utilisées

La démarche que nous avons suivie pour l'étude et l'évaluation des paramètres optiques de couches de silice renfermant des inclusions de silicium de taille nanométrique n'a jamais, à notre connaissance, été proposée ou effectuée auparavant. Les méthodes utilisées jusqu'ici pour l'étude des films composites par simulation de spectres d'ellipsométrie ont

traditionnellement recours à l'approximation du milieu effectif de Bruggemann. Le spectre de référence considéré pour la description d'une composante donnée du film était chaque fois mesuré à partir du matériau massif correspondant. Cette approche ne peut cependant pas s'appliquer à nos matériaux et répondre à nos exigences car nous pouvons nous attendre à ce que la très petite taille de nos inclusions de silicium induise une modification des grandeurs optiques par rapport au silicium massif, amorphe ou cristallin, au travers de l'altération de sa fonction diélectrique complexe, comme démontré par ailleurs [2,3,4]. Nous avons donc procédé à deux modélisations basées sur deux hypothèses différentes, décrites par la suite, en vue de reproduire chaque fois nos spectres expérimentaux d'ellipsométrie. La première modélisation, très fréquemment employée, fait appel à des fonctions analytiques décrivant une loi de dispersion pour les grandeurs optiques du film supposé homogène, c'est-à-dire ne tenant pas compte de son éventuel caractère composite. Ce caractère est par contre supposé s'appliquer avec le second type de modélisation qui a ainsi autorisé une estimation de la composition de nos films de silice enrichie en silicium et du spectre de la fonction diélectrique complexe des inclusions de silicium.

1.1. Modélisation du film supposé homogène

Ce type de modélisation est classique et est souvent utilisé pour la détermination des paramètres optiques et des épaisseurs des échantillons semi-transparents. Le spectre d'ellipsométrie est reproduit au moyen d'un modèle de loi de dispersion comme celui de Sellmeier, celui de Cauchy, le modèle dit classique, ou le modèle de Forouhi-Bloomer [5] (cf. Annexe). Ces modèles sont des fonctions analytiques de l'énergie dont les coefficients sont des paramètres ajustables par la reproduction du spectre expérimental.

Le modèle le plus adapté à notre étude est celui de Forouhi-Bloomer [5], car il s'applique essentiellement aux matériaux semi-conducteurs et isolants amorphes. Les lois de dispersion pour le coefficient d'extinction k et pour l'indice de réfraction n s'expriment comme :

$$\begin{cases} k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C} \text{ si } E > E_g; k(E) = 0 \text{ si } E < E_g \\ n(E) = \sqrt{\epsilon_\infty} + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C} \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} B_0 = \frac{A}{Q} \left[-\frac{B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right] \\ C_0 = \frac{A}{Q} \left[(E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2E_g C \right] \\ Q = \frac{1}{2} \sqrt{4C - B^2} \end{cases}$$

où E est l'énergie en eV de l'onde et A , B , C , E_g et ϵ_∞ sont les paramètres ajustables. Précisons que Forouhi et Bloomer ont considéré que le paramètre E_g de leur loi était le gap du matériau amorphe. Mais l'expérience a montré qu'aucune signification physique ne peut être accordée à ce paramètre.

Du fait d'avoir affaire à des échantillons partiellement absorbants ou transparents, les spectres d'ellipsométrie présentent des franges d'interférences dues aux réflexions multiples du faisceau sur les deux faces du film.



figure V-1 : Modélisation de la rugosité de surface et de l'inhomogénéité d'épaisseur par une surcouche possédant une fraction de vide.

Enfin, pour tenir compte de la rugosité, toujours existante, de la surface du film et d'une certaine inhomogénéité de son épaisseur, nous considérons la présence d'une surcouche par dessus la couche principale, d'épaisseur relativement faible ($\ll 100$ nm) et comportant une certaine fraction de vide. Pour la modélisation de cette surcouche, nous utilisons bien

évidemment l'approximation du milieu effectif. Sur la figure V-1, nous schématisons les deux configurations : réelle (gauche) et modélisée (droite) de la couche déposée.

Ce type de modélisation a été trouvé approprié à tous nos échantillons, qu'ils soient recuits ou non, en dépit de la séparation de phase constatée après recuit. L'hypothèse de « film homogène » adoptée pour déterminer les paramètres optiques du film recuit peut se justifier à une échelle macroscopique pour laquelle nous ne cherchons pas à distinguer les deux phases qui sont effectivement séparées à une échelle réduite.

1.2. Modélisation du film composite

Pour la modélisation des spectres de nos films composites, nous nous sommes attachés à adapter l'approximation du milieu effectif aux cas où la très faible taille des inclusions modifierait la loi de dispersion des grandeurs optiques du matériau composant ces inclusions. Cet aspect a été indirectement pris en compte en admettant des grandeurs physiques des inclusions différentes de celles du massif. L'approche traditionnelle proposant l'utilisation de l'approximation du milieu effectif avec des spectres de grandeurs optiques de référence d'échantillons massifs nous est apparue inappropriée puisqu'aucun des spectres de référence tant de la silice [6] que du silicium, qu'il soit amorphe [7], cristallin [8] ou polycristallin à grains fins [9], ne nous a permis de parvenir à une modélisation acceptable des spectres de nos échantillons. Pour les besoins de notre modélisation, nous avons donc recréé numériquement les deux phases de « matrice de silice » et d'« inclusions de silicium ». La phase dite « matrice » est spécifique à chaque température de dépôt ; elle est recréée à l'aide de la fonction de dispersion de Forouhi-Bloomer. En reproduisant des spectres expérimentaux mesurés sur l'échantillon de silice pure, c'est-à-dire déposé par pulvérisation magnétron à partir d'une cible nue, nous obtenons l'ensemble de cinq paramètres A , B , C , E_g et ε_∞ pour chaque température de dépôt, de façon à tenir compte des faibles écarts entre les spectres de paramètres optiques des échantillons de silice déposés aux différentes températures. La phase « inclusions » est recréée par la fonction de dispersion de Forouhi-Bloomer établie à partir d'un spectre de référence de silicium amorphe [7]. Nous obtenons ainsi un autre ensemble de cinq paramètres spécifiques aux inclusions pour chaque température de dépôt.

Pour la modélisation du film, nous utilisons les deux ensembles de paramètres, ceux de la matrice et ceux des inclusions, en leur affectant une fraction volumique ajustable par le calcul pour une meilleure reproduction des spectres. Nous supposons, en outre, que les grandeurs optiques de la phase « matrice » ne sont pas modifiées par les inclusions, car ces dernières sont supposées de densité et de taille suffisamment faibles pour ne pas affecter les paramètres optiques de la matrice de base. Les paramètres correspondant à une température de dépôt donnée sont donc maintenus inchangés lors du calcul des spectres de la couche correspondante. En revanche, les grandeurs optiques de la phase « inclusions » sont supposées changer avec la taille des inclusions [2,3,4] ; elles sont donc chaque fois déduites par ajustement des paramètres de calcul autorisant la reproduction de la fonction de dispersion des inclusions. Rappelons aussi que l'épaisseur du film est également ajustée et que le modèle admet la présence d'une surcouche superficielle comprenant une fraction de vide, supposée intégrer aussi bien la rugosité de surface qu'une certaine inhomogénéité de l'épaisseur de l'échantillon.

La modélisation que nous venons de décrire n'est *a priori* applicable qu'aux seuls échantillons recuits en raison de leur caractère composite. Son utilisation pour le cas des échantillons non recuits ne nous semble pas justifiée dans la mesure où ceux-ci peuvent être considérés homogènes topologiquement jusqu'à une échelle proche de l'atomique.

1.3. Critères de validité des modèles utilisés

Les deux types de modélisation que nous avons utilisés sont destinés à reproduire les spectres d'un même échantillon. Le premier type est basé sur l'hypothèse d'un échantillon homogène, illustré par la figure V-2-(a), en vue de déterminer ses grandeurs optiques et son épaisseur. Dans la seconde approche, nous considérons le film comme composite, tel que schématisé sur la figure V-2-(b). A l'aide de cette démarche, nous avons tenté une estimation de la composition de la couche et de la fonction diélectrique des inclusions de silicium.

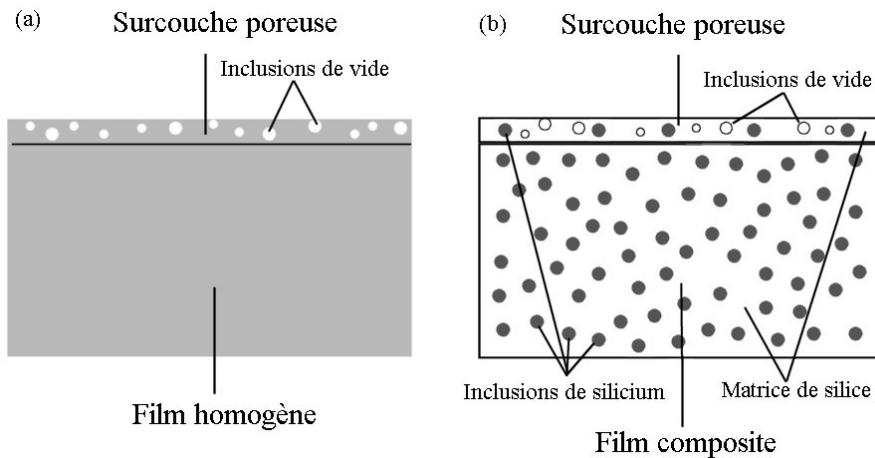


figure V-2 : Représentation schématique des configurations d'échantillons utilisés dans les deux modèles. (a) : film considéré comme homogène, décrit par la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer. (b) film considéré comme composite, avec une phase « matrice de silice » et une phase « inclusions de silicium », décrites séparément par la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer. Dans les deux modèles on recouvre la couche principale par une surcouche poreuse pour tenir compte de la rugosité de surface et des inhomogénéités d'épaisseur de l'échantillon.

La validité des modélisations réalisées nécessite la vérification de certains critères. En premier lieu, les épaisseurs et les grandeurs optiques déduites à l'aide des deux modèles doivent être identiques, puisque nous ne faisons que modéliser chaque fois un seul et même échantillon. D'autre part, le paramètre χ^2 qui mesure l'écart quadratique moyen entre les courbes expérimentales et celles calculées doit avoir une valeur faible et presque équivalente dans les deux méthodes. La valeur de ce coefficient χ^2 dépend beaucoup du nombre d'interférences que présentent les spectres, c'est pourquoi nous avons préféré valider *de visu* l'ajustement d'un spectre calculé sur son correspondant expérimental.

La figure V-3 compare les spectres ($\Psi-\Delta$) expérimentaux à ceux calculés pour un échantillon type recuit à 1100°C, initialement déposé à 500°C avec un taux d'enrichissement de 20%. La figure V-3-(a) a été obtenue avec la modélisation du film supposé homogène, alors que la figure V-3-(b) reproduit le résultat de l'ajustement obtenu avec la modélisation du film considéré comme composite. On constate dans les deux cas une reproduction quasi parfaite des spectres expérimentaux.

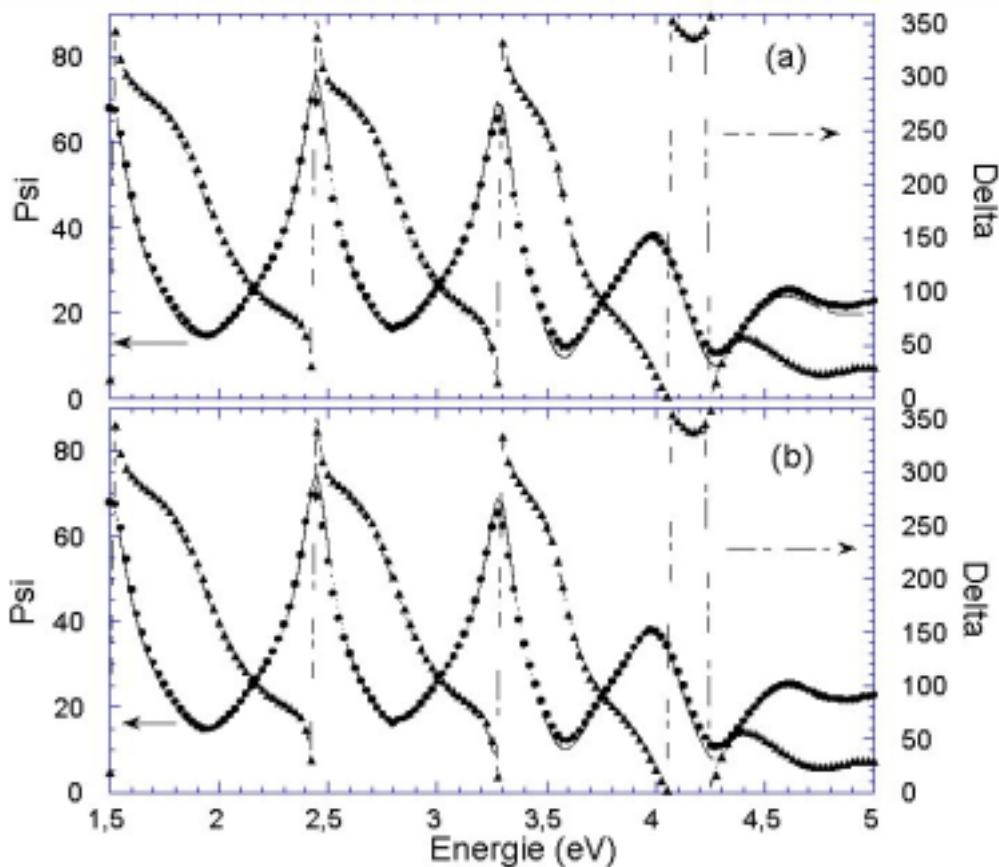


figure V-3: Spectres expérimentaux (Ψ : rond, Δ : triangle) et calculés (Ψ : ligne continue, Δ : ligne pointillée) d'un échantillon type recuit à 1100°C après dépôt à 500°C avec un taux surfacique de pulvérisation de 20%. La figure (a) reproduit les spectres obtenus avec l'hypothèse d'un film homogène, la figure (b) montre ceux obtenus avec l'hypothèse d'un film composite constitué d'une matrice de silice contenant des inclusions de silicium.

Les valeurs de paramètres obtenues à l'aide des deux approches sont reportées sur le tableau V-1. On constate que le premier critère retenu pour valider les simulations est vérifié, à savoir l'égalité à une décimale près des épaisseurs déduites. L'incertitude est estimée à partir du coefficient χ^2 et ne prend pas en compte les incertitudes inhérentes aux mesures. La légère différence entre les coefficients χ^2 semble provenir de la différence entre les valeurs ajustées des fractions de vide de la surcouche et n'aurait, par conséquent, que peu d'incidence sur les paramètres optiques de la couche principale. Ces derniers sont inclus dans les parties réelles et imaginaires (ϵ_r , ϵ_i) de la fonction diélectrique du film représentées dans la figure V-4, pour les deux hypothèses de film homogène et composite.

	Hypothèse film homogène	Hypothèse film composite
Épaisseur couche principale	$422,9 \pm 0,4$ nm	$422,0 \pm 0,3$ nm
Fraction Composante Matrice	100 %	$84,8 \pm 1,6$ %
Fraction Composante Silicium	-	$15,2 \pm 1,6$ %
Épaisseur surcouche	$34,6 \pm 0,1$ nm	$30,2 \pm 0,1$ nm
% vide surcouche	$38,9 \pm 1,1$ %	$2,9 \pm 2,3$ %
Coefficient χ^2	17,8	12,7

tableau V-1: Valeurs des paramètres d'ajustement pour un échantillon type recuit à 1100°C , préalablement déposé à 500°C avec un taux surfacique de pulvérisation de 20%, obtenues sur la base des deux hypothèses indiquées pour une meilleure reproduction des spectres d'ellipsométrie.

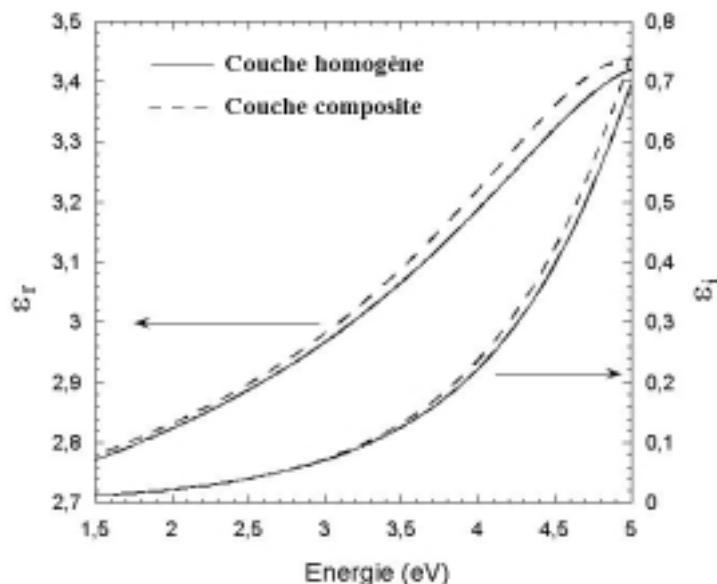


figure V-4 : Comparaison des fonctions diélectriques calculées de l'échantillon de la figure V-3, selon chacune des modélisations utilisées (modèle homogène en trait plein, modèle composite en ligne pointillée)

La superposition des spectres ϵ_r et ϵ_i pour les deux modèles de couche (équivalence des paramètres) constitue un élément qui attesterait de la validité de nos modélisations. Le faible écart qui croît vers les hautes énergies est le même que celui observé dans le même domaine entre les spectres ($\Psi-\Delta$) expérimentaux et ceux calculés de la figure V-3. Il aurait pour origine les différentes porosités de la surcouche telles que fournies par les deux modèles

et qui se répercuterait sur l'absorption des photons de grande énergie près de la surface de l'échantillon.

Nous nous sommes attachés à vérifier systématiquement nos modélisations via les deux critères décrits précédemment : égalité des épaisseurs et correspondance des spectres de la fonction diélectrique. Il faut cependant signaler certaines limitations à la modélisation des films de type composite et qui concernent l'existence de deux seuils inférieur et supérieur de la concentration en silicium entre lesquels la modélisation nous paraît possible, ainsi que celles liées aux incertitudes.

1.4. Limites de la modélisation

La simulation des spectres d'ellipsométrie basée sur une hypothèse d'un film composite en vue d'une possible déduction du taux de silicium et de la fonction diélectrique $\epsilon(E)$ des inclusions est concevable entre deux limites. La première concerne une limite supérieure au-delà de laquelle il est impossible d'obtenir une estimation acceptable de la composition des films. Pour un taux d'enrichissement C_{Si} supérieur à 25%, la simulation des spectres procure plus d'un couple de valeurs et paramètres C_{Si} et $\epsilon(E)$ faisant converger les calculs et reproduisant correctement le spectre expérimental. Cependant, les valeurs de C_{Si} sont comprises dans l'intervalle de confiance déterminé par le coefficient χ^2 . Or, nous avons fait quelques dépôts de films pour lesquels l'enrichissement effectif a été considérablement augmenté en ajoutant une fraction d'hydrogène au plasma d'argon. On a constaté alors qu'il existait de nombreux couples $\{C_{\text{Si}}, \epsilon(E)\}$ valables avec des valeurs fort différentes pour C_{Si} (de 64% à 92%), par exemple. Il convient alors de rappeler l'hypothèse que nous avons avancée pour une application valable du modèle : les paramètres optiques de la matrice de silice sont supposés rester les mêmes que ceux déterminés pour la référence, c'est-à-dire qu'ils seraient non affectés par l'adjonction de silicium. Or, au-delà d'une certaine limite, l'addition de silicium pourrait affecter les caractéristiques optiques de la silice, de sorte que ses paramètres optiques seraient modifiés tout comme ceux des inclusions de silicium. C'est pourquoi l'hypothèse mentionnée plus haut peut être formulée autrement : la modélisation des spectres du film supposé composite reste valable tant que la topologie de la matrice de silice peut être considérée comme connexe, c'est-à-dire tant que la silice domine et est loin d'être considérée comme constituée d'inclusions dans le silicium.

L'autre limitation principale est liée à l'incertitude sur les valeurs des fractions de silicium déduites. De l'ordre de 10 à 15%, une telle incertitude entraîne une autre relative à la fonction diélectrique des inclusions. Pour illustrer cette répercussion, nous reportons dans la figure V-5 les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique de l'échantillon dont les caractéristiques sont données dans le tableau V-1. Les trois courbes de chaque figure correspondent aux valeurs moyenne (15,2 %), limite inférieure (15,2 – 1,6%) et limite supérieure (15,2 + 1,6 %) de l'incertitude. Notons que les valeurs du coefficient χ^2 sont relativement proches : 12,7 pour la valeur moyenne, 13,8 pour la valeur supérieure et 13,4 pour la valeur inférieure.

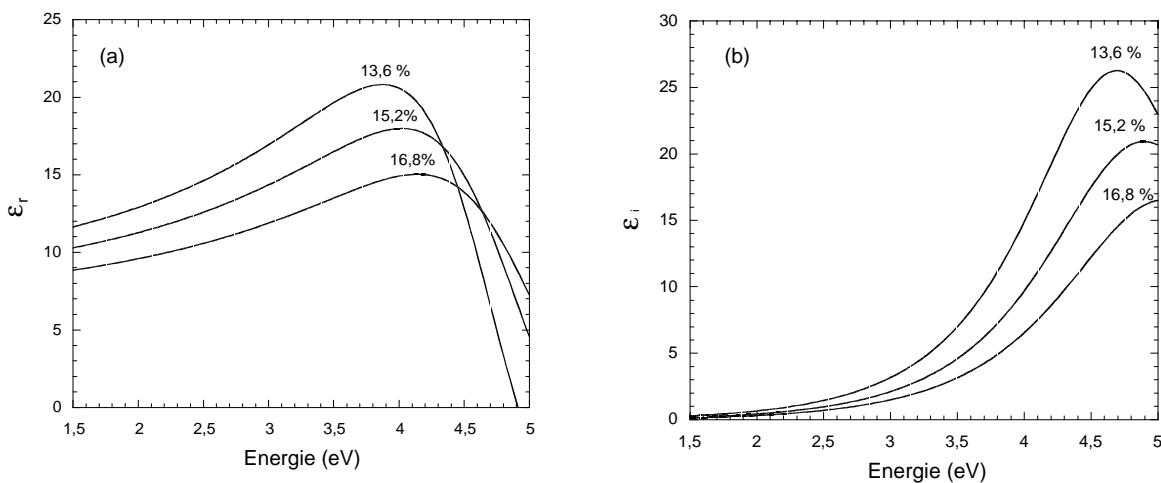


figure V-5 : Spectres des parties réelles (a) et imaginaires (b) de la fonction diélectrique complexe des inclusions de silicium, pour les valeurs moyenne (15,2%) et extrêmes (13,6 % et 16,8%) de la fraction de silicium dans le film, déterminées à partir de l'intervalle d'incertitude défini par le coefficient χ^2 . L'échantillon considéré est recuit à 1100°C après dépôt à 500°C avec un taux surfacique de pulvérisation de 20%.

On constate alors que les maxima des spectres des fonctions diélectriques des inclusions sont déplacés vers les hautes énergies, conjointement avec une diminution de leur intensité lorsque la fraction d'inclusions de silicium est fixée à des valeurs croissantes. Il conviendra donc de tenir compte de cette observation et admettre l'existence d'incertitude importante lors de l'interprétation des comportements des grandeurs optiques. On peut pallier à cet inconvénient en réduisant l'incertitude sur la valeur de l'excès de silicium introduit dans l'échantillon par une mesure directe de cette valeur. Dans tous les cas, la validité des valeurs déduites de nos modélisations a été estimée et, dans une certaine mesure, vérifiée par des mesures de surface de fraction atomique O/Si par la technique de spectroscopie de photoélectrons X que nous décrirons dans la section suivante. Dans cette section, nous

comparerons, outre les évolutions des valeurs des taux de silicium, les valeurs des épaisseurs et des paramètres optiques déduites des mesures de profilométrie et de transmission optique, respectivement.

2. Estimation de la validité des valeurs déduites de la modélisation

Afin de mesurer le degré de validité des valeurs obtenues grâce à la modélisation des spectres d'ellipsométrie, nous avons estimé nécessaire de comparer ces valeurs à leurs correspondantes déterminées directement par des techniques appropriées. Ainsi, nous avons procédé à des mesures d'épaisseur de quelques échantillons type par profilométrie, et cherché aussi à mesurer leurs spectres de transmission optique par spectrophotométrie pour les comparer à ceux que l'on a recréé par les modélisations ellipsométriques. Quant aux valeurs du taux de silicium en excès procurées par la modélisation, leur évolution en fonction de la température de dépôt est comparée à celle de la fraction atomique O/Si déterminée par des mesures de surface de spectroscopie de photoélectrons X.

2.1. Comparaison des valeurs des épaisseurs

Le tableau V-2 compare les valeurs des épaisseurs déterminées par les deux méthodes mentionnées plus haut : à partir de la modélisation des spectres d'ellipsométrie et au moyen de la profilométrie. Dans ce dernier cas, les valeurs reportées sont celles déterminées au centre et à 1 mm du bord de l'échantillon, alors que pour le cas de la modélisation, les valeurs reportées sont celles de la couche principale et celles de la surcouche.

On constate que l'accord entre les valeurs obtenues par profilométrie et celles estimées par l'ellipsométrie est assez satisfaisant, car les écarts constatés entre l'épaisseur au centre mesurée par la première méthode et la somme des épaisseurs de la couche principale et de la surcouche, déterminée par ellipsométrie, sont inférieurs à 4%. Par ailleurs, la technique de profilométrie permet de mettre en évidence une certaine inhomogénéité de l'épaisseur de nos échantillons qui justifie sa prise en compte dans la modélisation par l'hypothèse de la surcouche poreuse. Cette inhomogénéité est inhérente à notre méthode de dépôt par pulvérisation magnétron et dépend principalement, selon Swann [10], de la distance inter-

électrodes, comme illustré dans la figure V-6. Dans notre cas, cette distance est fixée de façon à satisfaire les conditions de réflexion du faisceau d'ellipsométrie ; elle correspond au cas optimal de la figure V-6 pour lequel de faibles inhomogénéités ont été observées.

	Échantillon (T_s , r_{Si})	200°C, 15%	500°C, 15%	500°C, 20%	700°C, 15%
Mesures de Profilométrie	Épaisseur au centre près du bord	1080 nm 998 nm	1035 nm 950 nm	442 nm 365 nm	701 nm 592 nm
Mesures d'ellipsométrie	Épaisseur principale + surcouche = totale	1073 nm 16 nm 1089 nm	999 nm 34 nm 1033 nm	422 nm 30 nm 452 nm	662 nm 64 nm 726 nm
Profilo (centre) – ellipso (totale)	- 9 nm	- 2 nm	-10 nm	- 25 nm	
Écart (%)	(- 0,83%)	(- 0,19%)	(- 2,26%)	(- 3,56%)	

tableau V-2 : Épaisseurs de quatre échantillons type (déposés avec les températures de substrat T_s et les taux surfaciques d'enrichissement r_{Si} indiqués) déterminées par profilométrie et à partir de la modélisation des spectres d'ellipsométrie. Les épaisseurs près du bord sont mesurées à 1 mm du bord de l'échantillon. On a rajouté les différences absolues et relatives entre l'épaisseur au centre mesurée par profilométrie et l'épaisseur totale déterminée par ellipsométrie.

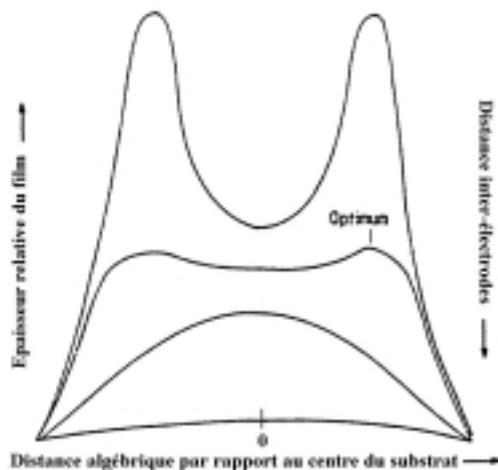


figure V-6 : Comportement de l'épaisseur relative des échantillons pulvérisés selon la distance par rapport au centre, en fonction de la distance inter-électrodes (d'après Réf. [10])

2.2. Comparaison des paramètres optiques

La spectrophotométrie à double faisceau est une technique qui permet d'obtenir le coefficient de transmission ou d'absorption en fonction de l'énergie, pour des films semi-transparents déposés sur substrats transparents. Nos mesures spectrophotométriques de transmission optique ont été effectuées sur un échantillon déposé sur quartz alors que nos mesures ellipsométriques l'ont été sur un échantillon déposé simultanément sur un substrat silicium.

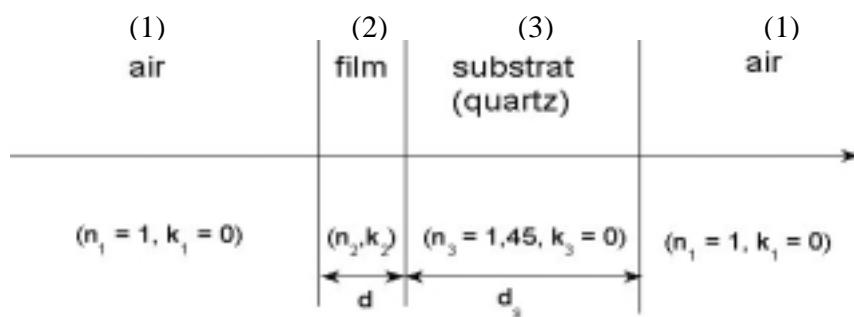


figure V-7 : Système optique représentant la propagation d'un faisceau lumineux à travers un film mince semi-transparent d'épaisseur d , d'indice de réfraction n_2 et de coefficient d'extinction k_2 déposé sur un substrat transparent d'épaisseur d_s , d'indice de réfraction $n_3 = 1,45$ et de coefficient d'extinction k_3 nul.

Le spectre photométrique de transmission a été obtenu selon la procédure décrite au chapitre 3. Quant au spectre ellipsométrique de transmission optique, il a été recréé à partir de la fonction simulée de l'indice complexe $N_2(E) = n_2(E)-i.k_2(E)$ en se plaçant dans le système air/film/substrat/air schématisé sur la figure V-7. Le substrat de silice est supposé avoir un indice de réfraction constant ($n_3=1,45$) et un coefficient d'extinction k_3 nul sur toute la gamme d'énergie. Admettant la propagation incohérente de la lumière dans ce substrat, le spectre ellipsométrique de transmission optique T du système de la figure V-7 est donnée par la relation suivante :

$$T(E) = \frac{(1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{31})}{\left[\exp\left(\frac{-\alpha d}{2}\right) - \sqrt{R_{12}R_{23}} \exp\left(\frac{\alpha d}{2}\right) \right]^2 + 4\sqrt{R_{12}R_{23}} \sin^2\left(\frac{\beta d}{2}\right)}$$

où $R_{12} = \frac{(n_1 - n_2)^2 + k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2}$; $R_{23} = \frac{(n_2 - n_3)^2 + k_2^2}{(n_2 + n_3)^2 + k_2^2}$; $R_{13} = \frac{(n_1 - n_3)^2}{(n_1 + n_3)^2}$ sont les coefficients de réflexion en énergie de chaque dioptre

$\alpha = \frac{2Ek_2}{\hbar c}$ est le coefficient d'absorption du film mince

$\beta = \frac{2En_2}{\hbar c}$ est un facteur de phase

d est l'épaisseur du film mince

La figure V-8 compare les deux spectres obtenus par les deux techniques pour un échantillon type déposé à 500°C avec un taux surfacique de pulvérisation r_{Si} de 20%. Cet échantillon a une épaisseur de 911 nm et une surcouche de 16 nm contenant 10% de vide. Par souci de simplification, seule la couche principale a été considérée pour le calcul du spectre de transmission à partir des données de l'ellipsométrie. La prise en compte de la surcouche aurait nécessité l'emploi d'une expression très compliquée de la transmission T .

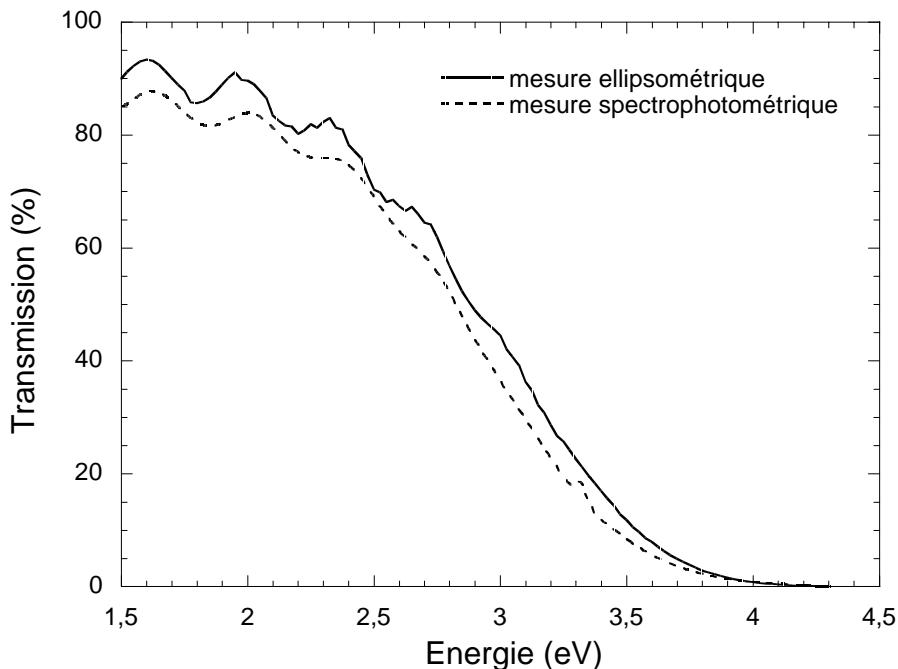


figure V-8 : Comparaison des spectres de transmission optique déterminés par spectrophotométrie et par modélisation du spectre d'ellipsométrie.

On constate que les spectres de transmission présentent des allures similaires, bien que la transmission par spectrophotométrie soit légèrement inférieure. Par ailleurs, l'ordre entier p

correspondant au maximum d'interférence obéit à la relation $p\lambda = 2.d.n_2(\lambda)$ qui le lie à la longueur d'onde λ , l'épaisseur d et l'indice de réfraction $n_2(\lambda)$ du film. Les maxima des interférences de chaque spectre se situent quasiment aux mêmes énergies (le faible écart est dû au fait d'avoir négligé la surcouche), on en déduit que les spectres de l'indice de réfraction sont quasi identiques étant donné l'égalité des épaisseurs. L'amplitude légèrement inférieure de la transmission spectrophotométrique pourrait aussi être due à la non prise en compte de la surcouche, ainsi qu'à un effet de substrat difficilement quantifiable. Néanmoins, la comparaison des deux courbes de transmission optique permet d'accorder une certaine confiance aux spectres d'indice de réfraction et de coefficient d'extinction obtenus par la modélisation ellipsométrique.

2.3. Comparaison des compositions

La possibilité qui nous a été offerte de pouvoir estimer la valeur de la concentration de silicium en excès incorporé dans la couche de silice lors de la copulvérisation par la technique non destructive d'ellipsométrie, nous est apparue suffisamment importante pour procéder à sa comparaison avec une valeur fiable fournie par des mesures plus directes. Nous avons donc essayé de confronter nos valeurs déduites de la modélisation à celles déterminées par la technique de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) à la surface de nos échantillons recuits mais auparavant déposés à différentes températures de substrat T_s avec un taux surfacique de 20%. Une partie des résultats obtenus a déjà fait l'objet d'une publication [11] et a consisté en une comparaison de l'évolution en fonction de T_s de chaque ensemble de valeurs et ne constitue nullement une comparaison des valeurs absolues. Dans cette ordre d'idées, nous montrons sur la figure V-9 l'évolution de l'excès de silicium y dans la matrice de silice ($\text{Si}_{1+y}\text{O}_2$) en fonction de T_s . L'incertitude sur les valeurs estimées par ellipsométrie est évaluée à partir du coefficient χ^2 caractérisant l'écart quadratique moyen entre les spectres expérimentaux et ceux calculés. Les mesures de spectroscopie de photoélectrons X, quant à elles, présentent une incertitude difficilement quantifiable, essentiellement à cause de la limitation soulignée de cette technique à l'analyse de la seule surface de l'échantillon. Or, cette surface peut présenter une composition quelque peu différente de la partie plus profonde de l'échantillon, compte tenu des divers phénomènes d'adsorption et de désorption qui peuvent survenir. Par ailleurs, la technique de spectroscopie de photoélectrons X nécessite un vide secondaire extrêmement poussé (quelques 10^{-11} Torr), surtout lorsqu'il s'agit de

déterminer la quantité d'oxygène présent dans un échantillon, un élément susceptible d'être toujours présent sous forme d'impuretés dans une enceinte insuffisamment évacuée. Ces éléments doivent donc être à l'esprit lorsqu'on détermine le rapport O/Si par XPS.

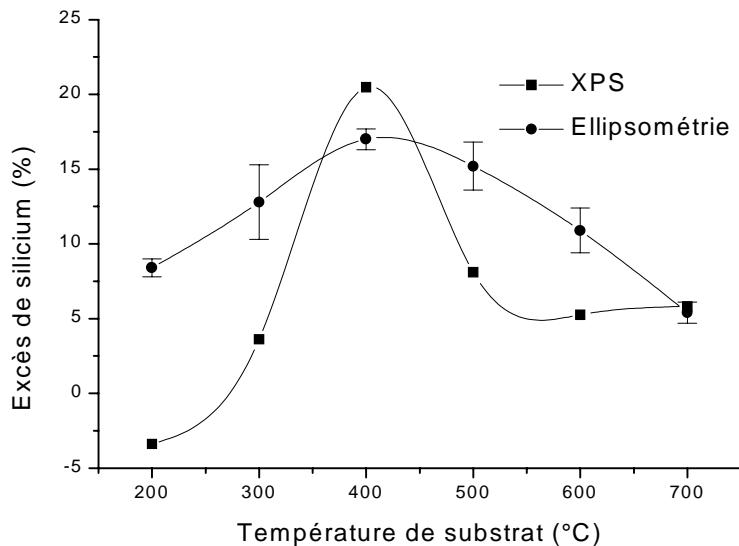


figure V-9 : Comparaison des concentrations déterminées par la modélisation des spectres d'ellipsométrie et par les mesures de spectroscopie de photoélectrons X (XPS), en fonction de la température de substrat des échantillons recuits à 1100°C, mais déposés auparavant avec un taux surfacique de pulvérisation du silicium de 20%. Les incertitudes sur les valeurs « ellipsométriques » ont été évaluées à partir de la valeur de l'écart quadratique moyen χ^2 entre spectres expérimentaux et calculés.

Compte tenu de ces éléments, nous nous contenterons ici de comparer les évolutions des compositions obtenues par les deux techniques qui montrent des allures comparables avec un maximum correspondant à une température de dépôt de 400°C. Les valeurs absolues sont, par conséquent, loin d'être sujettes à comparaison, compte tenu des erreurs expérimentales propres à chacune des techniques et des conditions de mesures. Par exemple, la valeur déterminée par spectroscopie de photoélectrons X pour l'échantillon déposé à 200°C est curieusement négative, une valeur incompatible avec l'excès de silicium prévisible pour un dépôt par copulvérisation, et mis en évidence par l'existence d'un spectre de coefficient d'absorption non nul. Dans tous les cas, des mesures de profils XPS s'imposent ; ils constituent pour nous la première des priorités dans la suite à donner à ce travail. Dans la situation actuelle, on ne peut qu'accorder une confiance limitée aux valeurs de l'excès de silicium déduites à partir de la modélisation, bien que ces valeurs soient quelque peu confortées par leur évolution plausible en fonction de r_{Si} , montré sur la figure V-10.

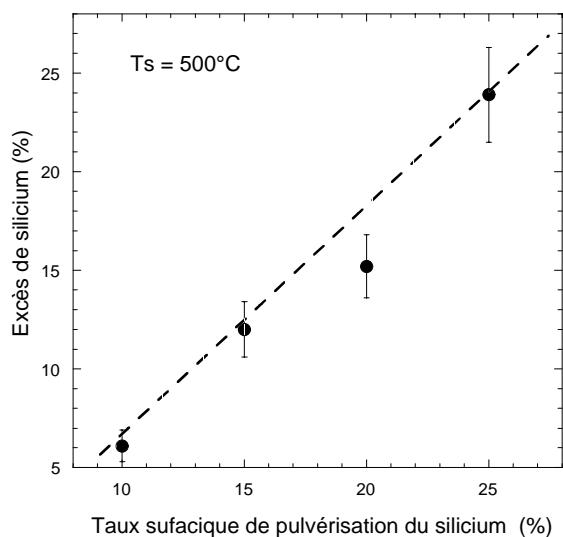


figure V-10 : Comportement en fonction du taux surfacique de pulvérisation du silicium r_{Si} de l'excès de silicium estimé par modélisation des spectres d'ellipsométrie réalisé sur les films recuits à 1100°C auparavant déposés à 500°C.

3. Comportements des grandeurs optiques et de la composition

À partir de la modélisation de nos spectres d'ellipsométrie via les deux modèles de Forouhi-Bloomer et du milieu effectif, nous avons tenté quelque estimation de certaines caractéristiques de nos échantillons comme l'épaisseur, les spectres des paramètres optiques (indice de réfraction complexe, fonction diélectrique complexe ...) des couches et des constituants ou encore la concentration de ces derniers. Nous décrirons dans ce qui suit le comportement des paramètres optiques de la silice pulvérisée en fonction de la température de dépôt, puis celui des mêmes paramètres des films composites en fonction des conditions de dépôt : la température du substrat et le taux surfacique de pulvérisation du silicium.

3.1. Cas de la couche référence obtenue à partir de la cible de silice nue

La modélisation des spectres relatifs à un film composite requiert une composante recréée à partir d'une loi de dispersion de type Forouhi-Bloomer déduite de la modélisation des spectres de la silice pure prise comme référence, déposée à la température correspondante. La figure V-11 montre les spectres de l'indice de réfraction des échantillons de silice pulvérisée pure, avant et après recuit à 1100°C, en fonction de la température de dépôt. Par souci de comparaison, nous avons reporté aussi le spectre de référence mesuré sur du quartz

par Aspnes [6]. Signalons que l'amplitude des coefficients d'absorption de tous les échantillons est nulle ou très faible sur toute la gamme d'énergie.

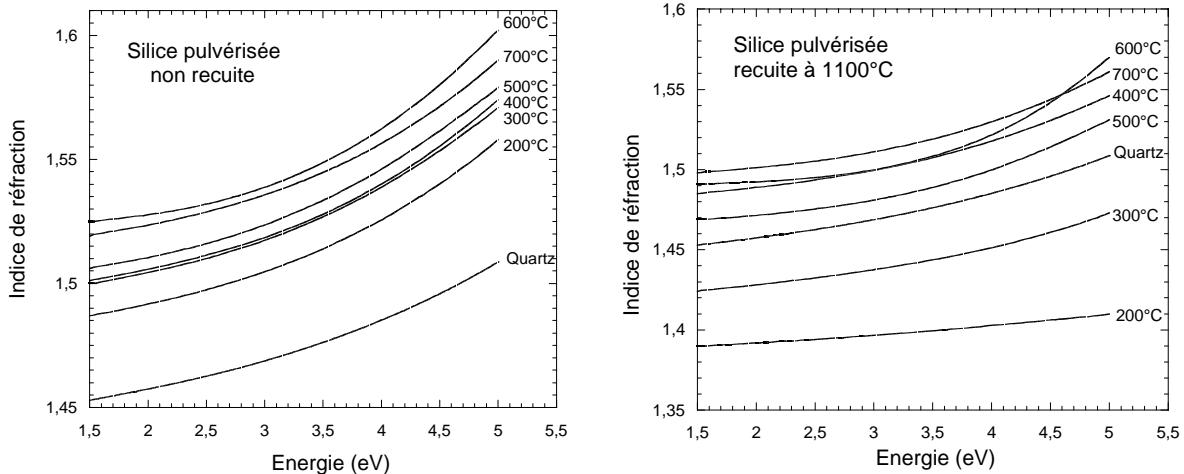


figure V-11 : Spectres d'indice de réfraction des échantillons de silice pulvérisée pure, avant et après recuit à 1100°C, en fonction de leur température de dépôt. Le spectre du quartz déterminé par Aspnes [6] est ajouté pour comparaison.

On constate l'existence d'une certaine différence entre les spectres de l'indice de réfraction de la silice obtenue à différentes températures. L'indice de réfraction des échantillons non recuits est supérieur à celui du quartz, indiquant vraisemblablement l'existence d'un léger excès de silicium dont l'indice statique de réfraction est voisin de 3,4. Cet écart à la stœchiométrie semble croître avec la température de dépôt jusqu'à une valeur de 600°C, avant d'accuser une légère décroissance pour une température de 700°C. Quant aux échantillons recuits, la diminution de l'amplitude de leur indice de réfraction par rapport à celle de leur correspondant pour les échantillons non recuits pourrait s'expliquer par une diminution de l'excès de silicium dont l'origine est difficile à identifier. S'agit-il de la désorption de quelque espèce volatile à base de silicium ? Il est difficile de se prononcer quoique certains auteurs [12, 13] aient évoqué la possibilité d'une exodiffusion de monoxyde de silicium SiO qui prendrait naissance pour des températures supérieures à 800°C au niveau des interfaces Si/SiO₂ ou au sein des cavités présentes dans le film. Dans tous les cas, cet « appauvrissement » en silicium de nos couches après recuit à 1100°C semble être à l'origine de la réduction de la valeur de l'indice.

Il est important de remarquer que ces écarts à la stœchiométrie et aussi l'éventuelle porosité de la matrice de silice obtenue à partir d'une cible nue, soumise à un recuit à une température *donnée* et auparavant déposée à une température *donnée* sont prises en compte

par l'adoption d'une telle couche comme référence pour la modélisation des couches déposées, quelle qu'ait été la valeur du taux surfacique de pulvérisation du silicium r_{Si} . Il s'agit de la référence déjà évoquée dont les paramètres optiques sont maintenus pour la reproduction des spectres du film composite.

3.2. Cas des échantillons composites

A l'instar de la démarche suivie au chapitre 4 pour la description des propriétés optiques et structurales de nos échantillons en fonction des conditions de dépôt, nous allons détailler dans ce qui suit le comportement des paramètres optiques déduits des modélisations des spectres d'ellipsométrie en fonction de la température du substrat et du taux surfacique de pulvérisation du silicium. Une partie de ces résultats a fait l'objet d'une publication récente [14].

3.2.1. Comportement en fonction de la température du substrat

Sur la figure V-12, nous avons reproduit les spectres de l'indice de réfraction (a) et ceux du coefficient d'absorption (b) aux températures de dépôt indiquées, pour les échantillons recuits à 1100°C et préalablement déposés avec un taux surfacique de pulvérisation r_{Si} de 20%. Pour une meilleure lisibilité des comportements, nous avons reporté dans l'encart l'évolution du pseudo-gap E_{04} , valeur de l'énergie correspondant au coefficient d'absorption $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, et celle de l'excès de silicium en fonction de la température de dépôt.

On constate que l'indice de réfraction est maximal sur toute la gamme d'énergie pour une température de substrat de 500°C, alors que le maximum du coefficient d'absorption se maintient dans tout le domaine d'énergie pour une température de dépôt voisine de 400°C. Rappelons qu'à cette température de dépôt (400-500°C), un maximum de photoluminescence a été observé (cf. chapitre 4). D'un autre côté, le pseudo-gap E_{04} montre un comportement strictement opposé à celui de l'excès de silicium : le minimum de E_{04} correspond au maximum de l'excès de silicium, pour la température de substrat de 400°C. Le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction de nos échantillons apparaissent donc étroitement corrélés à la quantité de silicium présente dans nos films. Un comportement similaire du

coefficient d'absorption a été observé par Yamamoto et al. [15] qui montrent que E_{04} varie de 2,6 à 2,3 eV lorsque la taille moyenne de leurs nanocristaux élaborés par copulvérisation varie de 3,0 à 5,1 nm. Précisons que ces auteurs associent la diminution de la taille moyenne des nanocristaux à celle de la quantité de silicium présent dans leurs films, une situation qui peut aussi se prévaloir pour le cas de nos couches.

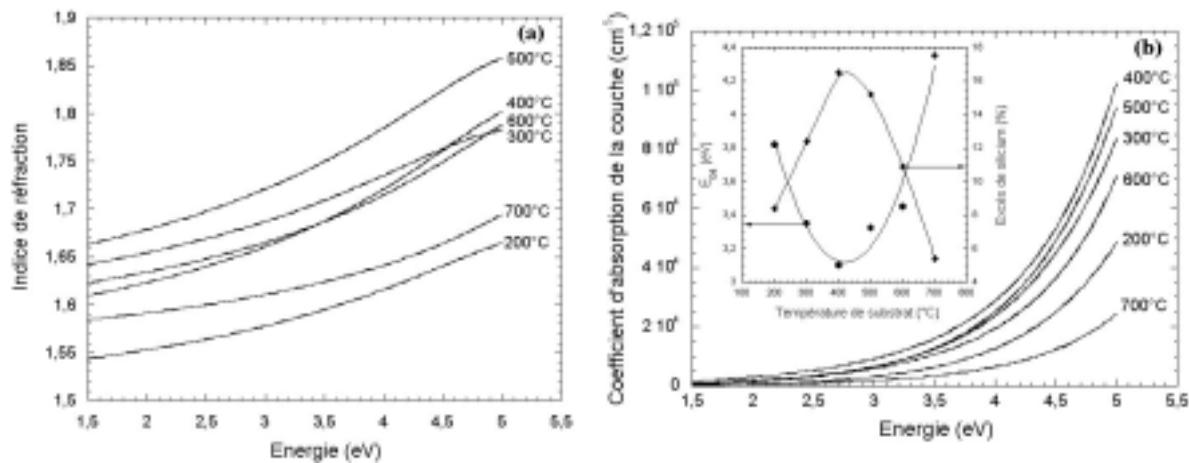


figure V-12 : Comportement des spectres d'indice de réfraction (a) et de coefficient d'absorption (b) des films déposés avec un taux surfacique de pulvérisation de 20% après recuit à 1100°C, selon les températures de substrat lors du dépôt indiquées. On a reporté dans l'insert le comportement en fonction de la température du substrat de l'énergie E_{04} à laquelle le coefficient d'absorption est 10^4 cm^{-1} , et celui de l'excès de silicium présent dans le film. Les lignes tracées dans l'insert sont des guides pour l'œil.

A part le coefficient d'absorption de nos échantillons, nous avons tenté une estimation de la fraction de silicium et les spectres des paramètres optiques des inclusions. Par souci de comparaison avec les résultats existant dans la littérature, nous commencerons par discuter des spectres de la fonction diélectrique complexe. La figure V-13 montre les spectres des parties réelles (a) et des parties imaginaires (b) de la fonction diélectrique des inclusions de silicium des échantillons déposés aux températures de substrat indiquées, avec un taux surfacique de pulvérisation de 20%. Pour une meilleure comparaison, des spectres de référence du silicium amorphe [7], du silicium cristallin [8] et du silicium polycristallin à petits grains [9] sont aussi reportés.

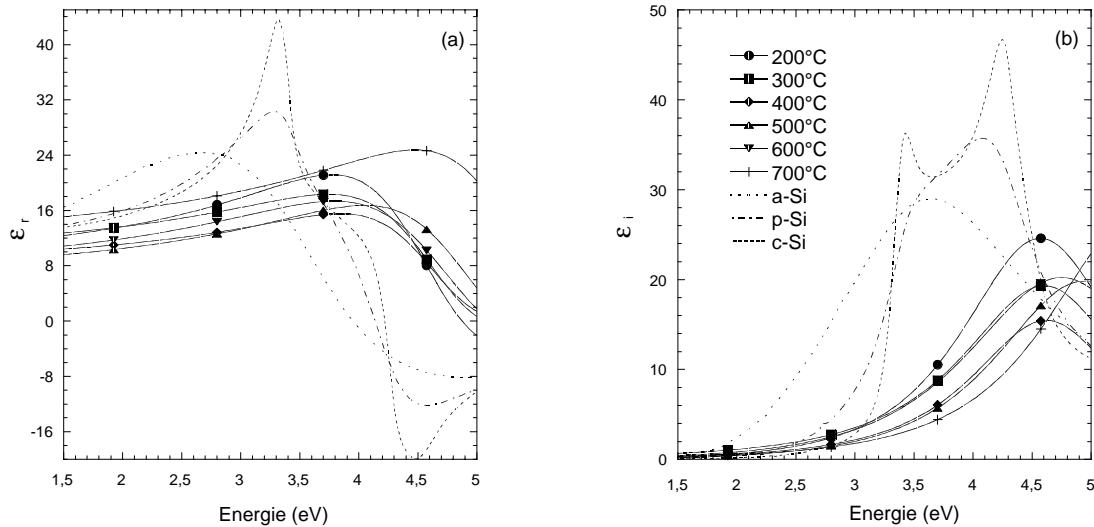


figure V-13 : Spectres des parties réelles (a) et imaginaires (b) de la fonction diélectrique des inclusions de silicium des échantillons déposés avec un taux surfacique de pulvérisation de 20%, aux températures de substrat indiquées. Des spectres de référence du silicium amorphe (a-Si) [Réf. 7], du silicium cristallin (c-Si) [Réf. 8] et du silicium polycristallin à petits grains (p-Si) [Réf. 9] sont aussi reproduits.

Comparés à leurs homologues pour le silicium massif, qu'il soit amorphe, monocristallin ou polycristallin, les spectres de la fonction diélectrique des inclusions de silicium apparaissent moins intenses et quelque peu déplacés vers les hautes énergies. Notons que la fonction de dispersion de Forouhi–Bloomer utilisée ici ne permet l'obtention que d'un seul pic ; elle n'autorise donc pas la mise en évidence d'une éventuelle structure fine comme celles observées dans les spectres de silicium monocristallin ou polycristallin. Le caractère apparemment systématique du déplacement du maximum et de la diminution de l'amplitude dans les spectres de la fonction diélectrique de nos échantillons suggère l'existence d'une certaine origine. Mais compte tenu de l'ampleur des incertitudes discutées au paragraphe 1.4, ceci n'autorise pas la comparaison des spectres de fonction diélectrique des inclusions, entre eux. Un comportement similaire de la fonction diélectrique des inclusions de silicium (déplacement vers les hautes énergies et diminution de l'intensité des pics) a également été mis en évidence par des mesures de spectroscopie ellipsométrique sur du silicium poreux par Rossow et al. [16, 17]. Signalons que les spectres mesurés par ces auteurs ne présentaient pas d'interférences (silicium poreux « massif »), et donc aucune modélisation n'a été nécessaire dans leur cas pour déterminer la fonction diélectrique de leurs filaments nanométriques de silicium. La présence de ces interférences dans les spectres d'ellipsométrie des échantillons de

silicium poreux que nous a fourni F. Ozanam ne nous a pas non plus permis de déduire leur fonction diélectrique, malgré nos multiples tentatives de modélisation.

3.2.2. Comportement en fonction du taux surfacique de pulvérisation

Une approche similaire a été adoptée pour étudier l'influence du taux surfacique de pulvérisation du silicium r_{Si} sur les paramètres optiques du film. La figure V-14 représente les spectres analogues à ceux présentés sur la figure V-12 pour les échantillons recuits à 1100°C mais déposés à l'origine à 500°C avec les valeurs indiquées du taux surfacique de pulvérisation du silicium r_{Si} . Dans l'encart de la figure V-14-(b), les évolutions de E_{04} et de l'excès de silicium dans le film sont aussi comparés.

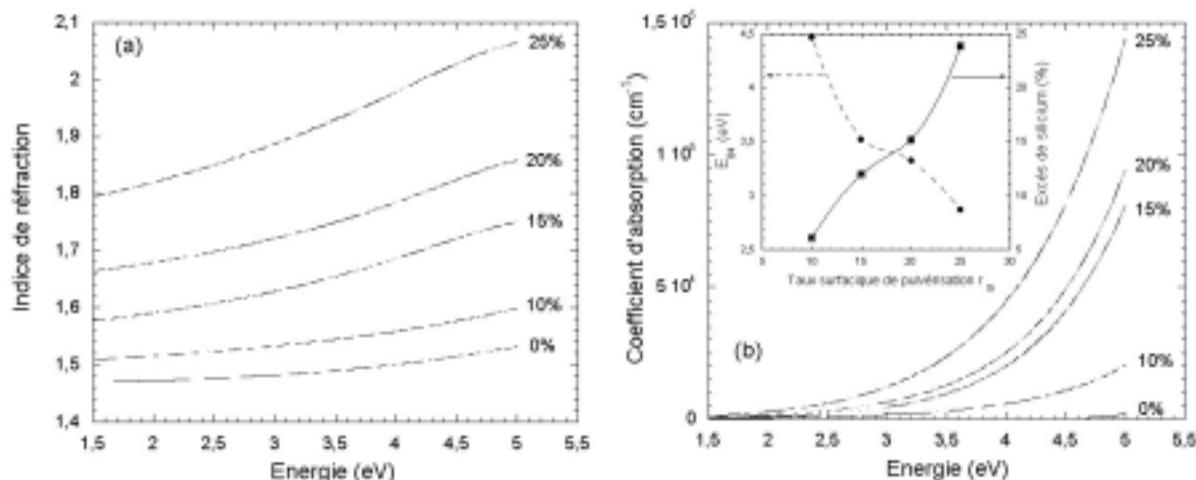


figure V-14 : Comportement des spectres d'indice de réfraction (a) et de coefficient d'absorption (b) des films déposés à 500°C et recuits à 1100°C, selon les taux surfaciques de pulvérisation indiqués. On a reporté dans l'insert le comportement en fonction de la température du substrat de l'énergie E_{04} à laquelle le coefficient d'absorption est 10^4 cm^{-1} , et celui de l'excès de silicium présent dans le film. Les lignes tracées dans l'insert sont des guides pour l'œil.

Il apparaît clairement que les spectres de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption dépendent directement du taux surfacique de pulvérisation du silicium r_{Si} . Le pseudo-gap E_{04} diminue lorsque le taux de silicium présent dans le film augmente. Cette corrélation entre le taux de silicium en excès et le coefficient d'absorption a été observée pour des échantillons déposés par PECVD par Inokuma et al. [18] ou obtenus par implantation de silicium par Wendler et al. [19]. Dans le premier cas, le coefficient d'absorption a été

déterminé par des mesures spectrophotométriques, alors que dans le second cas, l'excès de silicium a été déduit à partir des simulations TRIM (Transport Range of Ions in Matter).

Sur la figure V-15 nous avons également reproduit les spectres des parties réelles (a) et des parties imaginaires de la fonction diélectrique des inclusions de silicium dans les mêmes films de la figure V-14 et pour les valeurs indiquées de r_{Si} . Par souci de comparaison, nous avons reporté également des spectres de référence du silicium amorphe [7], du silicium cristallin [8] et du silicium polycristallin à petits grains [9].

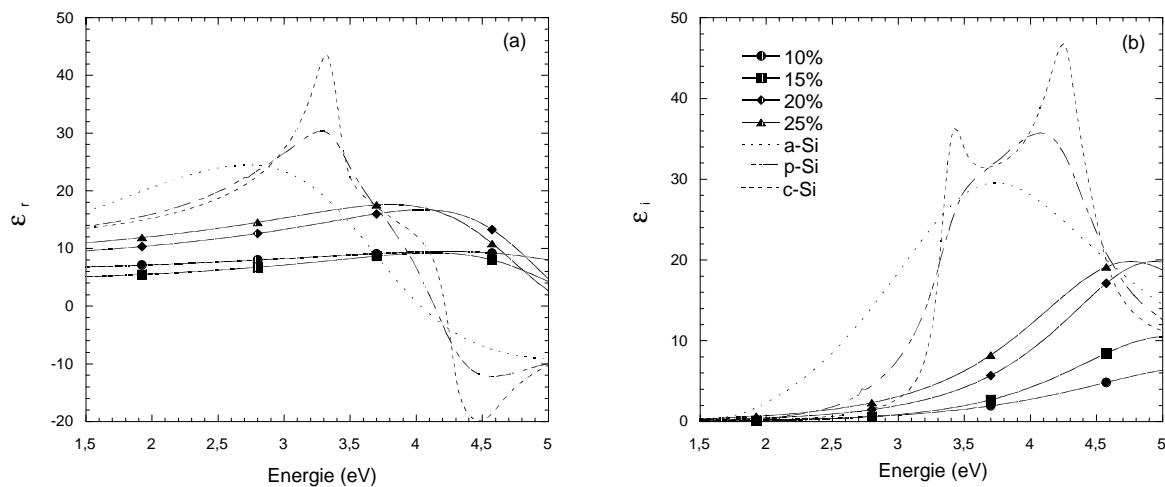


figure V-15 : Spectres des parties réelles (a) et imaginaires (b) de la fonction diélectrique des inclusions de silicium des échantillons déposés à 500°C en fonction du taux surfacique de pulvérisation. Des spectres de référence du silicium amorphe (a-Si) [Réf. 7], du silicium cristallin (c-Si) [Réf. 8] et du silicium polycristallin à petits grains (p-Si) [Réf. 9] sont montrés pour comparaison.

On constate que l'amplitude de la fonction diélectrique accueille une certaine augmentation lorsque r_{Si} augmente, c'est-à-dire lorsque la quantité de silicium introduite dans le film est plus importante. Cette dernière peut être corrélée à la taille moyenne des grains de silicium qui se forment lors du recuit. Une observation similaire a été rapportée par Rossow et al. [16, 17] en ce qui concerne la partie imaginaire de la fonction diélectrique des filaments de silicium dont l'amplitude diminue lorsque la porosité du silicium devient plus importante, c'est-à-dire lorsque la section des filaments diminue.

3.2.3. Discussion

Les études que nous venons de décrire sur le comportement des paramètres optiques de nos couches composites en fonction de leurs conditions de dépôt ont montré les caractéristiques suivantes :

- l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption de nos structures apparaissent étroitement corrélées à l'excès de silicium effectivement incorporé ;
- le maximum de la fonction diélectrique des inclusions de silicium semble se déplacer vers les hautes énergies, conjointement avec une certaine diminution de l'amplitude lorsque la quantité de silicium dans le film est augmentée.

La relation évoquée entre l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption peut s'expliquer sur la base des amplitudes de spectres de référence de l'indice et du coefficient d'absorption de la silice [6] et du silicium amorphe [7] dans le même domaine spectral (figure V-16). Les amplitudes de l'indice et du coefficient d'absorption du silicium sont partout supérieures à leurs homologues pour la silice. Ceci expliquerait l'augmentation constatée dans ces deux paramètres dès que la quantité de silicium introduite dans les films est augmentée.

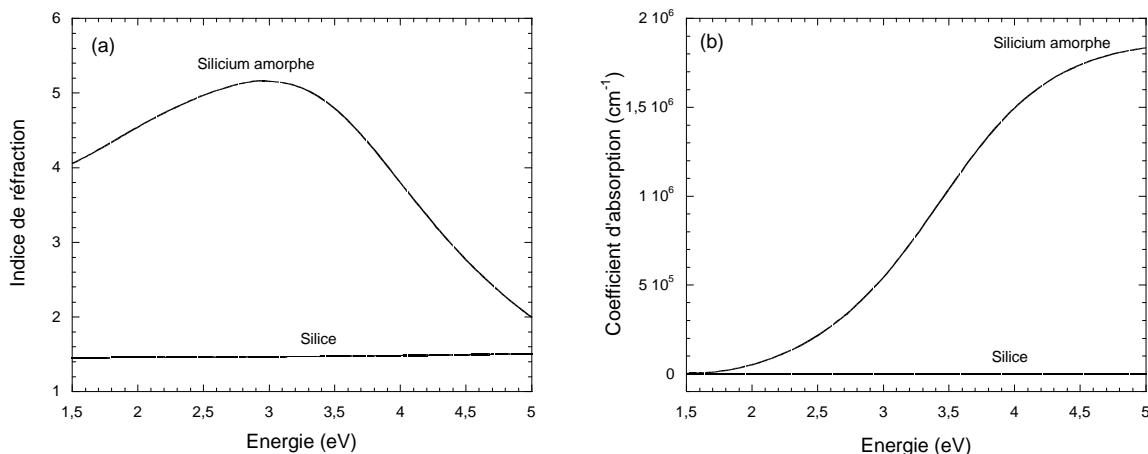


figure V-16 : Spectres des indices de réfraction (a) et des coefficients d'absorption (b) du silicium amorphe [Réf. 7] et de la silice [Réf. 6].

Quant à la fonction diélectrique des inclusions, son comportement comprend deux aspects différents. La diminution de son amplitude pour une température de dépôt donnée nous est apparue compréhensible sur la base des résultats de calculs de Lannoo et al. [3]. En effet, ces auteurs ont proposé une formule d'interpolation de la constante diélectrique statique

$$\varepsilon_{\text{Si}} \text{ d'une sphère de silicium en fonction de son rayon } a : \varepsilon_{\text{Si}} - 1 = \frac{11,4 - 1}{1 + (0,92/a)^{1,18}}. \text{ Ainsi}$$

apparaît la suggestion d'une dépendance croissante de la constante diélectrique statique vis-à-vis du rayon de l'inclusion de silicium. Lorsque l'enrichissement en silicium de nos échantillons augmente, la taille moyenne des grains formés après recuit est supposée naturellement augmenter et contribuer ainsi à l'accroissement, selon les calculs de Lannoo et al., de l'amplitude de la fonction diélectrique des inclusions. La relation proposée par Lannoo et ses collaborateurs n'autorise cependant pas une explication des modifications observées dans les positions des maxima de la fonction diélectrique lorsque la température de substrat est variée. A cet égard, signalons qu'à notre connaissance, aucune étude théorique spécifique n'a été jusqu'ici entreprise sur le comportement de la fonction diélectrique d'une inclusion en fonction de sa taille.

Par ailleurs, la transition entre l'inclusion de silicium et la matrice environnante n'est pas aussi abrupte que l'interface qui existe dans les échantillons implantés ou de silicium poreux (cf. chapitre 4 section 3). Il convient donc de prendre en compte l'existence d'une interface SiO_x ($0 < x < 2$) entourant les inclusions. Une telle coquille est de nature à pondérer la fonction diélectrique des inclusions avec un facteur qui varie bien évidemment avec « l'épaisseur » et la composition de l'interface. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des calculs spécifiques de la fonction diélectrique pour différentes valeurs de x . Nous reportons sur la figure V-17 les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique calculées pour les composés SiO_x pour différentes valeurs de x entre 0 et 2. Nos calculs se sont appuyés sur l'approximation du milieu effectif, sans prendre en compte les effets de taille, mais en utilisant les spectres de références du silicium amorphe [7] et de la silice [6].

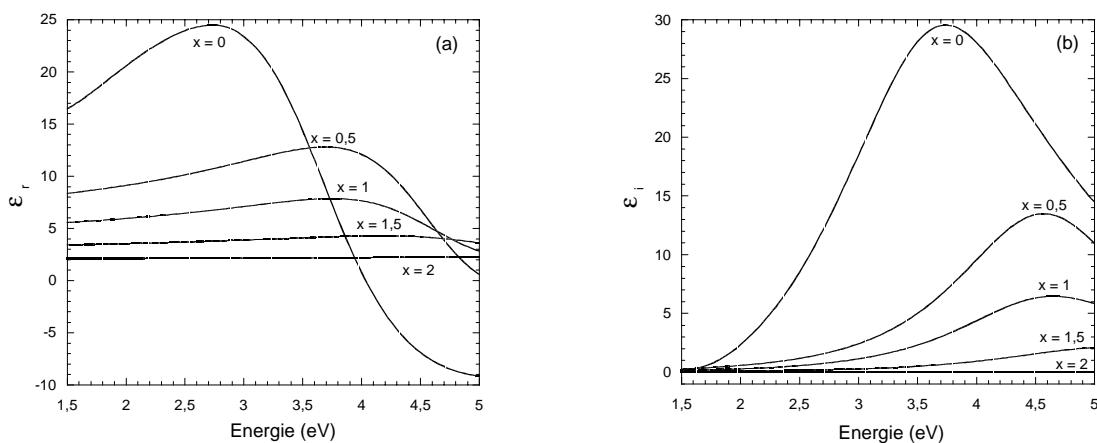


figure V-17 : Spectres des parties réelle (a) et imaginaire (b) des fonctions diélectriques des films SiO_x , calculés à partir des spectres de référence du silicium amorphe [7] et de la silice [6], pour diverses valeurs de x entre 0 et 2.

Nous remarquons que, lorsque x croît, l'amplitude de chacune des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé SiO_x accuse une décroissance systématique, conjointement avec un déplacement du maximum vers les énergies élevées. L'existence supposée d'une coquille SiO_x entourant les inclusions de silicium, de composition variée, nous semble fournir une explication plausible du déplacement de la fonction diélectrique des inclusions vers les énergies élevées, ainsi que son déplacement par rapport au maximum des spectres du silicium massif. Par ailleurs, il est raisonnable d'admettre que « l'étendue » et la composition de cette interface dépend des conditions de dépôt, et tout particulièrement de la température de substrat. Ces observations nous procurent des éléments susceptibles d'expliquer, dans une certaine mesure, les déplacements des maxima des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique avec la température de dépôt.

Une interprétation analogue a été récemment avancée par Serna et al. [20] concernant des inclusions métalliques de bismuth Bi dans de l'alumine Al_2O_3 . Ces auteurs ont attribué les écarts entre les valeurs du taux de Bismuth présent dans leur matrice transparente d'alumine (Al_2O_3) déterminées par ellipsométrie spectroscopique et celles obtenues par rétrodiffusion Rutherford, à l'existence d'une coquille riche en oxygène entourant les agglomérats métalliques. Elle est, en revanche, différente de celle soutenue par Rossow et al. [16] pour le silicium poreux. Ces auteurs attribuent, d'une part, la diminution de l'intensité de la fonction diélectrique à l'augmentation croissante de la fraction de vide lorsque la taille des filaments de silicium diminue, et expliquent, d'autre part, le déplacement de 0,5 eV du maximum de la fonction diélectrique par un effet de taille de type confinement quantique.

Dans la dernière section qui suit, nous parachèverons ce chapitre par une tentative de corrélation entre le taux apparent d'enrichissement effectif en silicium et les propriétés de photoluminescence de nos échantillons.

4. Corrélation de l'excès de silicium à la photoluminescence

Étant donné la possibilité d'accès aux valeurs des taux de silicium en excès dans nos couches, grâce à la modélisation des spectres d'ellipsométrie, et compte tenu du degré non négligeable de confiance que nous accordons à ces valeurs, nous avons estimé nécessaire de les corrélérer aux propriétés photoluminescentes de nos structures. Nous tenterons donc d'associer successivement les excès de silicium en question aux maxima des spectres de photoluminescence correspondants puis à leur intensité.

4.1. Corrélation avec l'énergie de photoluminescence

La figure V-18 montre le comportement de la position du pic de photoluminescence en fonction de la fraction de silicium présente dans le film, telle que déduite de la modélisation auparavant décrite.

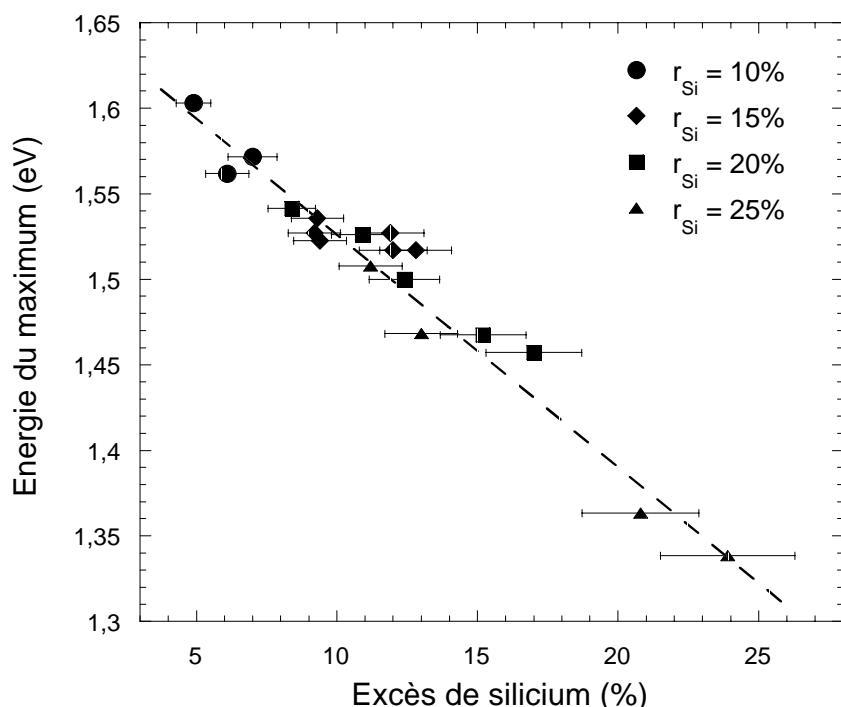


figure V-18 : Comportement de l'énergie du maximum de la bande de photoluminescence émise par les échantillons recuits, en fonction de l'excès de silicium introduit. La ligne est un guide pour l'œil.

En dépit d'une certaine incertitude dans la détermination de l'excès de silicium dans la matrice, la figure V-18 met en évidence une corrélation assez étroite entre cet excès de silicium et l'énergie du maximum de photoluminescence. Nous constatons, en effet, que pour la quasi totalité des échantillons étudiés, quelles qu'aient été les conditions de leur dépôt, différentes températures de substrat et taux surfaciques variés de pulvérisation du silicium, le pic de photoluminescence est déplacé vers le bleu lorsque la teneur en silicium de la couche est réduite. Dans la mesure où l'on peut s'attendre à ce que la taille moyenne des nanograines soit tout simplement une fonction croissante de l'excès de silicium dans le film, un tel comportement apparaît cohérent avec celui généralement observé dans d'autres types d'échantillons, tels que le silicium poreux, les échantillons implantés et autres nanostructures (cf. chapitre 1). Il plaide donc pour une origine due à un effet de taille quantique.

4.2. Corrélation avec l'intensité de photoluminescence

La figure V-19 montre le comportement du maximum de l'intensité de la photoluminescence en fonction de la fraction de silicium présente dans le film.

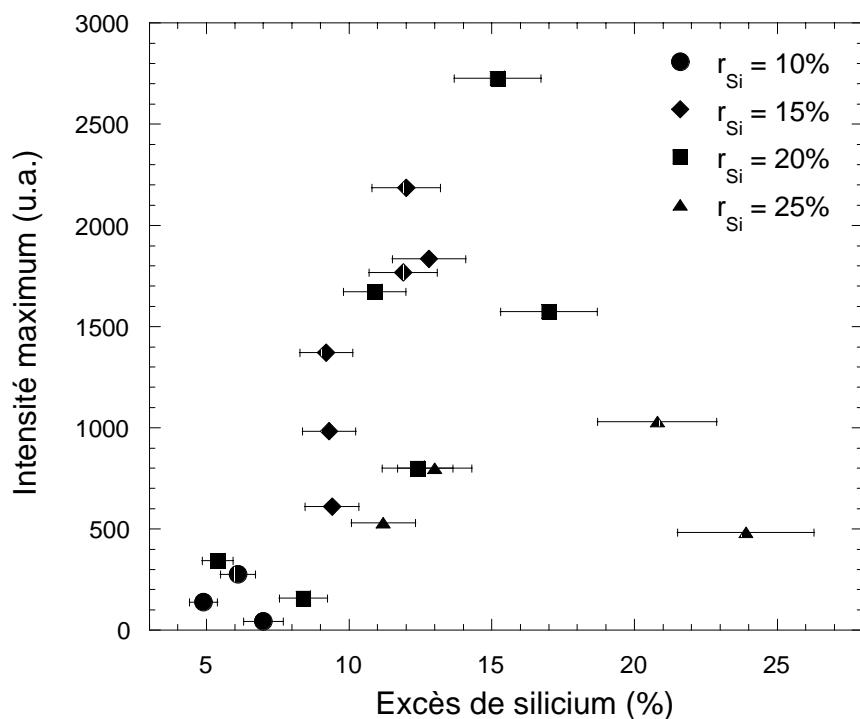


figure V-19 : Comportement de l'intensité maximum de la bande de photoluminescence émise par les échantillons recuits, en fonction de l'excès de silicium introduit.

Il apparaît dans la figure V-19 un certain maximum de l'intensité pour un taux de l'ordre de 15%. On peut en effet s'attendre à ce qu'au-delà de cette valeur, des gros grains non émetteurs peuvent se former ou bien donner lieu à un phénomène de percolation, abaissant ainsi l'efficacité de la photoluminescence. A l'opposé, la diminution de la quantité de silicium en excès entraîne à la fois la diminution de la densité et de la taille moyenne des grains. Ces deux évolutions pourraient expliquer la diminution de l'intensité de photoluminescence constatée : non seulement la densité de grains émetteurs diminue, mais la réduction de leur taille moyenne est en mesure de déplacer leur seuil d'absorption vers les hautes énergies supérieures à celle de la raie d'excitation. Dans ce cas, le nombre de porteurs photogénérés serait réduit, entraînant la diminution des recombinaisons radiatives.

5. Bilan

La modélisation des spectres d'ellipsométrie par le protocole que nous avons proposé a permis une certaine analyse quantitative de nos films préparés par copulvérisation de silice et de silicium. Ainsi avons-nous été tenté de déduire des valeurs de l'excès de silicium dans la matrice, avec un certain degré de confiance. La toute relative fiabilité des valeurs déduites repose sur la prise en compte d'un effet de taille sur les paramètres optiques du silicium, lesquels ont été exprimés sous forme analytique par une loi de dispersion de type Forouhi-Bloomer. La caractérisation de nos films par d'autres méthodes telle la profilométrie, la spectrophotométrie et, dans une certaine mesure, la spectroscopie de photoélectrons X, a quelque peu validé les valeurs obtenues par la modélisation et, par voie de conséquence, l'approche qui était proposée.

Les résultats obtenus suggèrent, d'une part, la diminution de l'amplitude de la fonction diélectrique lorsque la quantité de silicium (c'est-à-dire la taille moyenne des grains) décroît et, d'autre part, le déplacement systématique du maximum de la fonction diélectrique vers les énergies élevées. La première caractéristique s'interpréterait en terme d'effet de taille quantique, alors que la seconde pourrait résulter d'une certaine pondération de la fonction diélectrique de l'inclusion due à l'existence éventuelle d'une coquille de SiO_x entourant l'inclusion. Cette coquille présenterait des caractéristiques structurales et compositionnelles susceptibles de varier avec les conditions de dépôt. Par ailleurs, la quantité de silicium dans les films estimée par ellipsométrie, quelles qu'aient été les conditions de dépôt avec lesquelles

ce silicium a été incorporé (température de substrat, taux surfacique de pulvérisation du silicium), a été trouvée corrélée à l'énergie du maximum de photoluminescence. Le déplacement vers les basses énergies lorsque l'excès de silicium augmente peut s'expliquer par l'augmentation prévisible de la taille moyenne des grains qui ne peut qu'atténuer les effets de confinement quantique. Ce constat semble conforter l'hypothèse de confinement quantique comme origine de la photoluminescence de nos nanostructures.

Références du chapitre 5

1. D.A.C. Bruggemann, Ann. Phys. (Leipzig) **24**, 658 (1935)
2. L.W. Wang et A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **73**, 1039 (1994)
3. M. Lannoo, C. Delerue et G. Allan, Phys. Rev. Lett. **74**, 3415 (1995)
4. R. Tsu, D. Babic et L. Ioratti Jr., J. Appl. Phys. **82**, 1327 (1997)
5. A.R. Forouhi et I. Bloomer, Phys. Rev. **B 34**, 7018 (1986)
6. D.E. Aspnes, bibliothèque de référence Jobin-Yvon
7. B.C. Bagley, D.E. Aspnes, A.C. Adams et C.J. Mogab, Appl. Phys. Lett. **38**, 56 (1981)
8. D.E. Aspnes et A.A. Studna, Phys. Rev. **B 27**, 985 (1983)
9. G.E. Jellison, M.F. Chilsolm et S.M. Gorbatkin, Appl. Phys. Lett. **62**, 3348 (1993)
10. S. Swann, Phys. Technol. **19**, 67 (1988)
11. S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau et R. Rizk, J. Luminesc. **80**, 257 (1999)
12. Y. Takakuwa, M. Nihei et M. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L480 (1993)
13. Y. Kobayashi, Y. Shinoda et K. Sugii, Jap. J. Appl. Phys. **29**, 1004 (1990)
14. S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau et R. Rizk, J. Appl. Phys. **85**, 4032 (1999)
15. M. Yamamoto, R. Hayashi, K. Tsunetomo, K. Kohno et Y. Osaka, Jpn J. Appl. Phys. **30**, 136 (1991)
16. U. Rossow, U. Frotscher, C. Pietryga, W. Richter et D.E. Aspnes, Appl. Surf. Sci. **102** 413 (1996)
17. U. Rossow, U. Frotscher, C. Pietryga, D.E. Aspnes et W. Richter, Appl. Surf. Sci. **104/105** 552 (1996)
18. T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata, S. Hasegawa, J. Appl. Phys. **83**, 2228 (1998)
19. E. Wendler, U. Herrmann, W. Wesch, H.H. Dunken, Nucl. Instr. Meth. B **116**, 332 (1996)
20. R. Serna, J. de Sande, J. Ballesteros, C. Afonso, J. Appl. Phys. **84**, 4509 (1998)

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Nous avons porté l'essentiel de nos efforts, dans ce travail, à l'élaboration et à l'étude des propriétés de photoluminescence dans le visible de nanostructures de silicium insérées dans une matrice de silice amorphe, obtenues par copulpération radiofréquence magnétron. En utilisant cette technique, nous avons cherché à contrôler, dans une certaine limite, la teneur en silicium dans les échantillons par le biais d'une variation de la quantité de silicium déposé sur la cible de silice. La variation de la température de dépôt a montré que ce paramètre influe aussi sur le taux d'enrichissement en silicium.

Des études structurales ont été menées pour identifier l'origine de l'émission lumineuse. Une analyse quantitative par spectroscopie ellipsométrique a été tentée pour la première fois afin d'estimer la quantité de silicium présente dans nos échantillons et pour évaluer la fonction diélectrique des inclusions formées lors du traitement thermique.

Le traitement thermique à température élevée ($>1000^{\circ}\text{C}$) sous atmosphère neutre pendant une durée supérieure ou égale à 60 minutes s'est révélé nécessaire pour l'obtention d'un signal intense de photoluminescence à température ambiante et dont l'énergie se situe entre 1,3 et 1,7 eV. L'étude de nos couches par spectroscopie d'absorption infrarouge a montré que l'excès de silicium incorporé au cours du dépôt se ségrège ou se précipite après recuit, résultant en une séparation de phase entre la silice de la matrice et le silicium en nanoamas ou en nanoparticules. Parallèlement, le désordre dans le film s'est réduit, suggérant une diminution de la densité de défauts type liaisons pendantes. La cristallisation des agrégats de silicium a été mise en évidence dans les seuls films riches en silicium. L'analyse des spectres de diffusion Raman et des images de microscopie électronique en transmission s'accordent à attribuer une taille moyenne de 5 nm environ aux nanocristaux de silicium formés.

L'étude des conditions de dépôt a révélé que l'intensité et l'énergie de la photoluminescence montrent, respectivement, un maximum et un minimum pour une température de substrat voisine de $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$. Par ailleurs, sur la base d'indications fournies par des mesures de surface par spectroscopie de photoélectrons X, il semble que la quantité de

silicium introduit dans le film pourrait être non seulement régie par le nombre de plaquettes de silicium disposées sur la cible, mais aussi par la température du substrat, les couches réalisées à 400-500°C apparaissant les plus riches en silicium. L'origine de cette caractéristique n'a pu être élucidée, bien que le déficit croissant d'incorporation de silicium à des températures supérieures à 500-600°C pourrait être dû à une évolution difficile à mettre en évidence de l'adhérence et de la réactivité des espèces et radicaux silicium-oxygène présente dans le plasma, en fonction de la température du substrat.

A ce stade de l'étude, nous avons tenté une corrélation entre l'énergie de photoluminescence et la concentration relative en silicium, telle qu'évaluée par spectroscopie de photoélectrons X. Le résultat nous est apparu en faveur d'une attribution de l'émission visible au mécanisme de confinement quantique des porteurs au sein des amas ou grains de silicium, sans présumer de leur caractère amorphe ou cristallin. Quant à l'intensité de la photoluminescence, elle est apparue, d'une part, tributaire des conditions de dépôt régissant la densité de grains formés et à semblé, d'autre part, obéir également à des critères liés à la qualité de l'interface entre les amas de silicium et la matrice de silice.

Le traitement thermique a entraîné non seulement l'apparition des nanostructures de silicium, mais a aussi réduit notablement le désordre structural de la matrice. Cette réduction peut être raisonnablement corrélée à une décroissance de la densité de défauts non radiatifs, tels les liaisons pendantes sur le silicium, donnant lieu à une certaine amélioration de l'efficacité de la photoluminescence. De surcroît, l'élimination des liaisons pendantes au niveau des interfaces silicium/silice est aussi suggérée par l'augmentation constatée dans la densité de liaisons Si-O-Si à 180°, avec pour corollaire la densification des interfaces. L'amélioration de la qualité de l'interface permet donc d'accroître le rendement quantique de photoluminescence des nanostructures de silicium. Cet aspect a été étayé par les études comparatives que nous avons effectuées entre nos échantillons et ceux obtenus par implantation d'ions silicium dans de la silice thermique ou sur les couches de silicium poreux. La qualité de l'interface séparant les nanoamas de silicium et son milieu environnant dans les cas de l'implanté ou du poreux est apparue comme le critère essentiel dans leur relatif bon rendement quantique.

A côté des divers outils d'analyse habituellement utilisés, nous avons tenté d'appliquer, pour la première fois sur ce genre de matériau composite et nanostructuré, la

technique d'ellipsométrie spectroscopique. Dans une approche originale, nous avons essayé de développer une méthode d'analyse quantitative des spectres obtenus sur nos échantillons, dans l'espoir d'aboutir à une certaine estimation de la fraction atomique de la phase inclusions de silicium ainsi que sa fonction diélectrique. Basée sur l'approximation du milieu effectif de Bruggemann, notre méthode a pris en compte les effets de la taille nanométrique des inclusions sur les grandeurs optiques. Dans ce cas, nous nous sommes affranchis de l'utilisation de spectres de référence. Pour chacune des température de dépôt, le spectre de la silice a été reproduit à l'aide du modèle de Forouhi-Bloomer et a été pris comme spectre de référence pour tous les dépôts effectués à cette même température. Pour les inclusions de silicium, c'est le spectre de silicium amorphe qui a été pris comme référence. Les paramètres d'ajustement sont ceux de la loi de dispersion de la phase de silicium et sa fraction, sachant que l'épaisseur de la couche a été préalablement déterminée par une modélisation de la couche supposée homogène. La comparaison des valeurs déduites de la modélisation avec leurs homologues déterminées directement par profilométrie, par transmission optique et, dans une certaine limite, par spectroscopie de photoélectrons X nous a amenés à accorder une certaine confiance à la méthode de quantification. Une fois complétée par des mesures précises de l'excès de silicium, cette comparaison est de nature à valider un outil précis présentant l'énorme avantage d'être non destructif et non perturbateur. Il serait alors en mesure de rendre plus fiable le spectre déduit de la fonction diélectrique des inclusions.

Tout au long de cette étude, les idées pour approfondir certains aspects, développer des dispositifs ou étendre les investigations à des systèmes comme les multicouches n'ont pas manqué. Les points qui méritent un examen ou un développement sont les suivants :

- l'évaluation de la densité de défauts paramagnétiques par des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE), afin de déterminer la densité de défauts paramagnétiques tels que les liaisons pendantes (centres P_b) et la corrélation de ce paramètre aux propriétés de photoluminescence correspondantes. La mise en évidence de la diminution de cette densité grâce au traitement thermique confirmerait le rôle « nuisible » d'une interface riche en centres non radiatifs sur le rendement quantique de photoluminescence.

- l'amélioration éventuelle de la technique de modélisation des spectres d'ellipsométrie d'échantillons composites, à l'aide de lois de dispersion prenant en compte la

structure fine éventuelle de la fonction diélectrique propre à des inclusions cristallisées. Cette amélioration passera par la détermination très précise de l'excès de silicium par une autre technique complémentaire, de façon à éliminer ce paramètre et rendre plus précise la modélisation des spectres d'ellipsométrie.

- l'élaboration de dispositifs optoélectroniques à partir de films de silice et de silicium copulvérésis.

- la fabrication de multicouches Si/SiO₂, dans lesquelles la couche de silicium est prise en sandwich entre deux couches isolantes, conduisant à un confinement 2D. Un contrôle précis de l'épaisseur nanométrique de la couche de silicium, qui contraste avec le cas de grains de silicium dans SiO₂, autoriserait l'ajustement de la raie émise.

Annexe

**Aspects théoriques de la spectroscopie
ellipsométrique à modulation de phase**

Annexe : Aspects théoriques de l'ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase

Cette annexe est tirée d'un fascicule rédigé dans le but d'introduire les notions de l'ellipsométrie à un nouvel utilisateur de l'ellipsomètre dont dispose le LERMAT. Nous ne reproduisons ici que la partie traitant de l'aspect théorique de la technique de l'ellipsométrie, laissant de côté l'autre aspect qui consistait en un mode d'emploi de l'ellipsomètre UVISEL Jobin-Yvon. Après avoir évoqué les possibilités offertes à l'expérimentateur pour la caractérisation des propriétés optiques de ses films, nous nous intéresserons au système optique proprement dit, en posant les équations auxquelles obéit la lumière lors de son parcours dans le dispositif d'ellipsométrie. Ces équations seront par la suite appliquées à l'ellipsométrie à modulation de phase. Nous présenterons alors la technique de modélisation des spectres obtenus, nécessaire pour remonter aux propriétés optiques des films.

Introduction

L'ellipsométrie est une technique non destructive et non perturbatrice permettant d'analyser les propriétés optiques d'un matériau après ou en cours de son élaboration. Son but est de déterminer les caractéristiques optiques d'un matériau à partir de la variation de l'ellipse de polarisation d'un faisceau lumineux qui se réfléchit sur ce matériau (voir figure A-1). La vibration lumineuse est différente selon qu'elle se situe dans le plan d'incidence ou qu'elle est perpendiculaire à celui-ci. Il en résulte que l'état de polarisation de la lumière réfléchie est différente que celui de la lumière incidente. Cette variation est due à la différence entre les coefficients complexes de réflexion parallèle r_p et perpendiculaire r_s au plan d'incidence du faisceau sur le matériau (l'indice s provient du terme allemand *senkrecht*, qui signifie perpendiculaire).

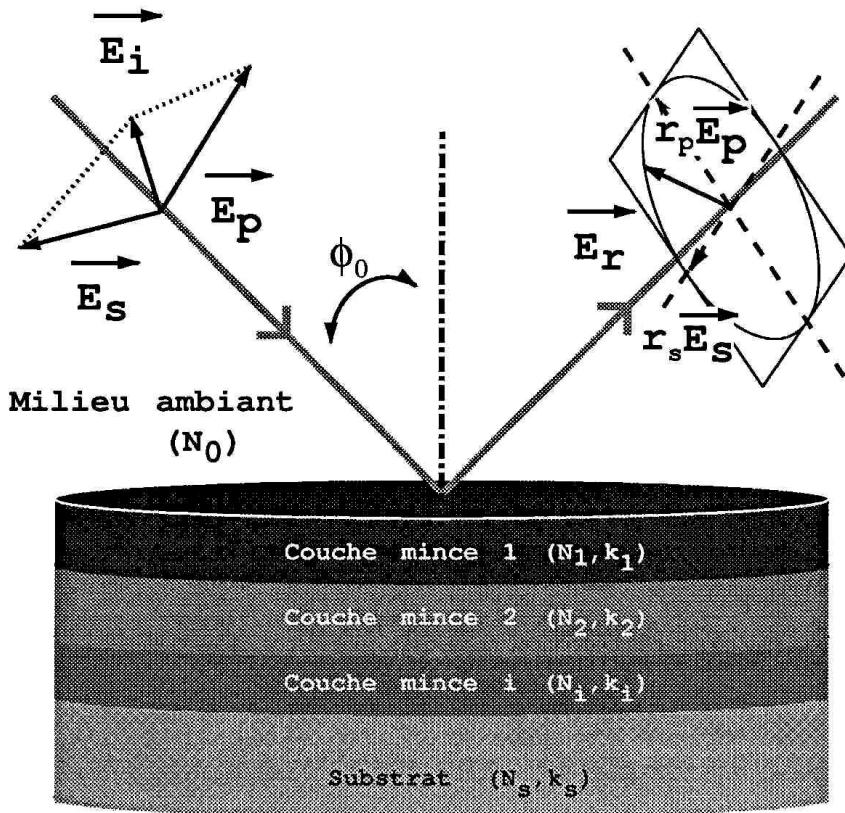


figure A-1 : Trajet et modification de la polarisation de la lumière lors de la réflexion sur l'échantillon de coefficients r_p et r_s . \vec{E}_i et \vec{E}_r sont les champs électriques des ondes incidentes et réfléchies, respectivement. \vec{E}_p et \vec{E}_s sont les composantes de l'onde incidente parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, respectivement. Les coefficients N_i et k_i sont respectivement les indices de réfraction et les coefficients d'extinction des milieux i .

Le but de l'ellipsométrie est donc de déterminer le rapport $\rho = r_p / r_s$, qui dépend de la longueur d'onde du faisceau. Connaître ce coefficient permet de remonter, en utilisant soit des spectres de références, soit en utilisant des modèles de dispersion, à différentes grandeurs physiques telles que l'indice optique, le coefficient d'absorption, la fonction diélectrique complexe, etc... Ce rapport permet également de déterminer l'épaisseur d'une couche dans un film mince mono ou multicouches, et également certaines propriétés structurales telles que la porosité, le caractère amorphe ou le degré de cristallisation de la couche.

Le coefficient ρ est conventionnellement mis sous la forme suivante :

$$1. \quad \rho = r_p / r_s = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (\text{A.1.})$$

où Ψ et Δ sont appelés angles ellipsométriques. C'est la connaissance de ces deux angles qui nous permet de remonter aux grandeurs physiques ci-dessus.

Un élément important distingue l'ellipsométrie des mesures photométriques en réflexion qui déterminent r_p et r_s en faisant le rapport des intensités incidentes I_i et réfléchies I_r

$$\frac{I_r}{I_i} = \frac{|\vec{E}_r|^2}{|\vec{E}_i|^2} = |r_p|^2 + |r_s|^2 \quad (\text{A.2.})$$

En effet, l'ellipsométrie mesure un état de polarisation, non pas une mesure d'intensité lumineuse, ce qui offre une très grande précision de mesure. Par ailleurs, pour obtenir les mêmes informations qu'en ellipsométrie avec des mesures photométriques, il faudrait à la fois évaluer la réflexion et la transmission.

1. Système optique et détermination des angles ellipsométriques

1.1. Description du système optique

La figure A-2 représente schématiquement l'ellipsomètre à modulation de phase su LERMAT :

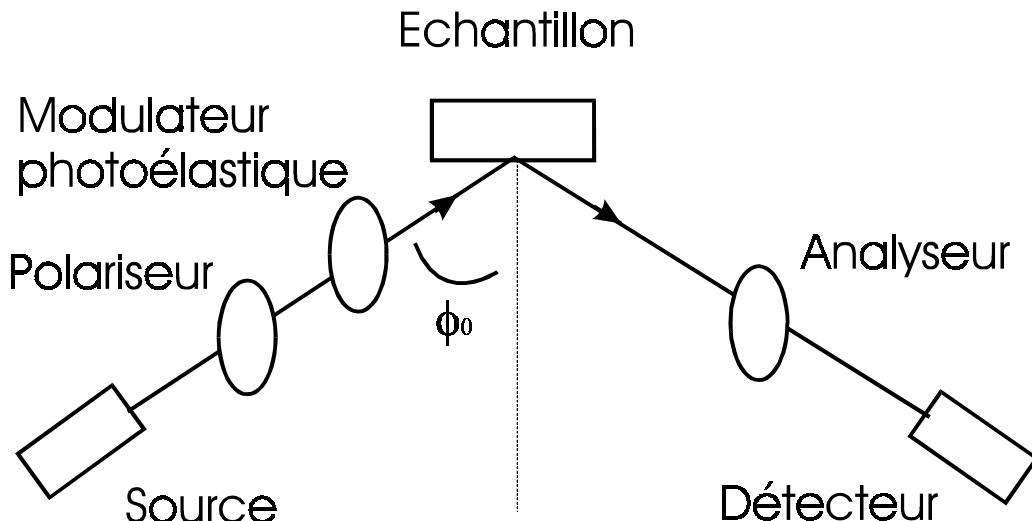


figure A-2: Schéma typique représentant un ellipsomètre à modulation de phase. ϕ_0 est l'angle d'incidence sur l'échantillon.

Cet ellipsomètre présente les caractéristiques suivantes :

- une source lumineuse, non polarisée, de domaine spectral s'étendant de 1,5 à 5 eV (lampe arc-xénon)
- un polariseur
- un barreau modulateur rendu biréfringent en lui appliquant une contrainte, permettant d'introduire un déphasage variable dans le temps entre les composantes parallèle et perpendiculaire du champ électrique de la lumière
- l'échantillon sur lequel se fait la réflexion du faisceau lumineux avec un angle d'incidence ϕ_0 . Cette réflexion change l'état de polarisation du faisceau.
- un analyseur

La détection du signal sortant de l'ellipsomètre est réalisée par un monochromateur à réseau tournant et un photomultiplicateur pour l'acquisition de spectres en énergie, ou un réseau fixe suivi de quatre photomultiplicateurs pour l'acquisition de spectres multivoies. L'ensemble est suivi d'un dispositif de traitement du signal (transformée de Fourier rapide). Polariseur, analyseur et modulateur sont fixes lors de la mesure, mais leur angle par rapport au plan d'incidence est modifiable de façon à obtenir plusieurs configurations pour la collecte du spectre. L'onde lumineuse passant à travers ces composants optiques est décrite par son champ électrique.

Signalons qu'un autre type d'ellipsomètre existe : il est basé sur le principe de la modulation d'amplitude et fait intervenir des polariseurs ou analyseurs tournant. Le barreau modulateur est bien évidemment absent de ce système optique. L'avantage de l'ellipsométrie à modulation de phase est que tous les composants optiques sont fixes durant les mesures, ce qui nous affranchit des problèmes de fluctuations mécaniques. De plus, la fréquence de modulation étant typiquement de 50 kHz, elle permet d'éviter les perturbations par les bruits habituels d'un laboratoire (pompes, réseau électrique...).

1.2. Notion de vecteurs et matrices de Jones

Le traitement le plus simple des transformations du champ électrique repose sur l'utilisation du formalisme de Jones, qui associe à chaque composant optique une matrice équivalente à une matrice de transfert.

1.2.1. Vecteurs de Jones

Définissons tout d'abord le vecteur de Jones. Pour cela, prenons un système de coordonnées (O, x, y, z) dans l'espace, et considérons une onde lumineuse décrite par son champ électrique \vec{E} et tel que l'onde se déplace selon (Oz). Par convention, les composantes de \vec{E} seront donc dans le plan (xOy). L'observateur est placé de façon à ce que l'onde vienne vers lui, ce qui définit le sens positif des angles. Le champ électrique dans ces conditions peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{E} = E_{0x} e^{i\omega(t-z/c)} \vec{e}_x + E_{0y} e^{i\omega(t-z/c)} \vec{e}_y \quad (\text{A.3.})$$

où E_{0x}, E_{0y} sont les amplitudes complexes de l'onde lumineuse selon les axes (Ox) et (Oy)
 ω est la pulsation de l'onde.

Dans la représentation de Jones, le champ \vec{E} est décrit par :

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \end{pmatrix} e^{i\omega(t-z/c)} \quad (\text{A.4.})$$

où $\begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \end{pmatrix}$ est appelé vecteur de Jones. Cette représentation de l'onde implique l'utilisation d'un système de coordonnées qu'il faudra définir pour chaque composant optique.

Quelques cas particuliers :

- cas de l'onde polarisée rectilignement selon un angle θ avec (Ox) (figure A-3) :

Dans ce cas, on aura $E_{0x} = E_0 \cos \theta$ et $E_{0y} = E_0 \sin \theta$. Le vecteur de Jones s'écrira :

$$\begin{pmatrix} E_0 \cos \theta \\ E_0 \sin \theta \end{pmatrix} \text{ dans la base } (O, x, y, z).$$

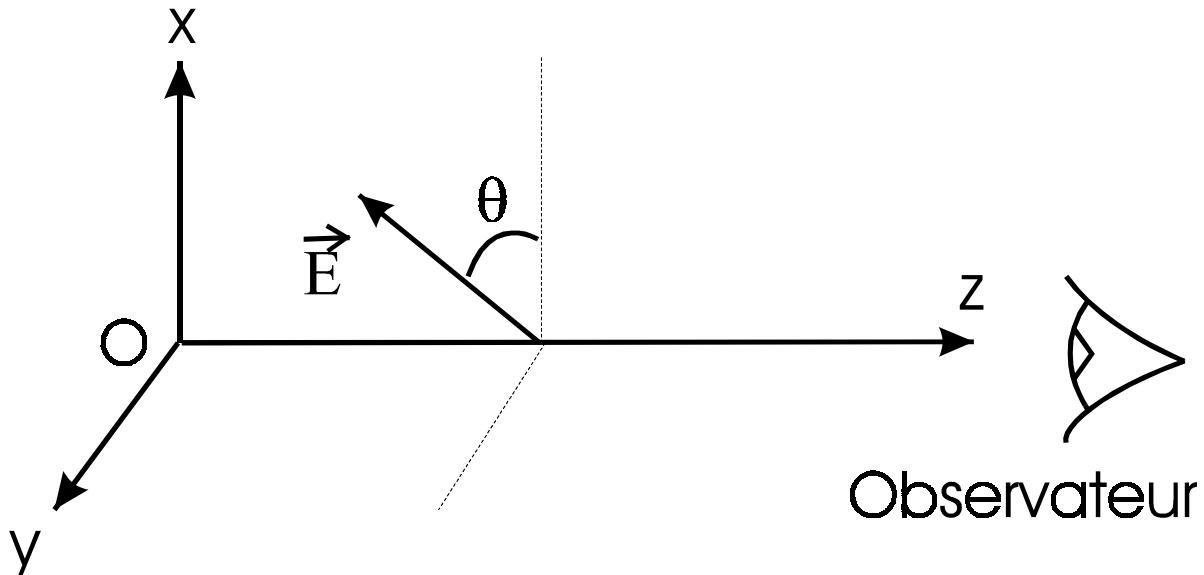


figure A-3 : Représentation du vecteur champ électrique de l'onde polarisée rectilignement selon l'angle θ

- cas où $|E_{0x}| = |E_{0y}|$, mais où E_{0x} et E_{0y} sont déphasés de $\pi/2$:

Dans ce cas, on aura $\vec{E} = \begin{pmatrix} E_0 \\ iE_0 \end{pmatrix} e^{i\omega(t-z/c)}$ et le vecteur de Jones s'écrira $\begin{pmatrix} E_0 \\ iE_0 \end{pmatrix}$. Notons que si

E_0 est réel, on pourra écrire que $\vec{E} = \begin{pmatrix} E_0 \cos \omega(t - z/c) \\ -E_0 \sin \omega(t - z/c) \end{pmatrix}$: onde polarisée circulaire droite.

- cas plus général où la polarisation est elliptique :

On écrira le champ \vec{E} de la façon suivante : $\vec{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} e^{i\omega(t-z/c)}$, où E_x et E_y sont des grandeurs complexes. Les amplitudes selon (Ox) et (Oy) du champ électrique de la lumière en un instant quelconque sont données par : $|E_{0x}| = \text{Re}(E_x \exp i\omega(t - z/c))$ et $|E_{0y}| = \text{Re}(E_y \exp i\omega(t - z/c))$. On visualise l'état de polarisation de la lumière en traçant $|E_{0x}| = f(|E_{0y}|)$

1.2.2. Matrices de Jones

Définissons à présent les matrices de Jones, qui représentent le changement que subit le vecteur \vec{E} à la traversée d'un composant optique. Cette matrice \mathbf{M} transforme le vecteur de Jones entrant en un vecteur de Jones sortant suivant l'expression:

$$\begin{pmatrix} E_{x,\text{sortant}} \\ E_{y,\text{sortant}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{x,\text{entrant}} \\ E_{y,\text{entrant}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.5.})$$

Envisageons maintenant l'étude des composants du système optique, supposés parfaits, constituant l'ellipsomètre.

- polariseur rectiligne dont l'axe coïncide avec la direction (Ox) (figure A-4) :

Seule la composante selon (Ox) sera transmise par le polariseur. Le vecteur de Jones sera donc transmis comme suit par la matrice de Jones \mathbf{L} :

$$\begin{pmatrix} E_{x,\text{sortant}} = E_{x,\text{entrant}} \\ E_{y,\text{sortant}} = 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{x,\text{entrant}} \\ E_{y,\text{entrant}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.6.})$$

La matrice de Jones \mathbf{L} correspondante pour un polariseur rectiligne selon (Ox) s'écrira donc :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{L} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.7.})$$

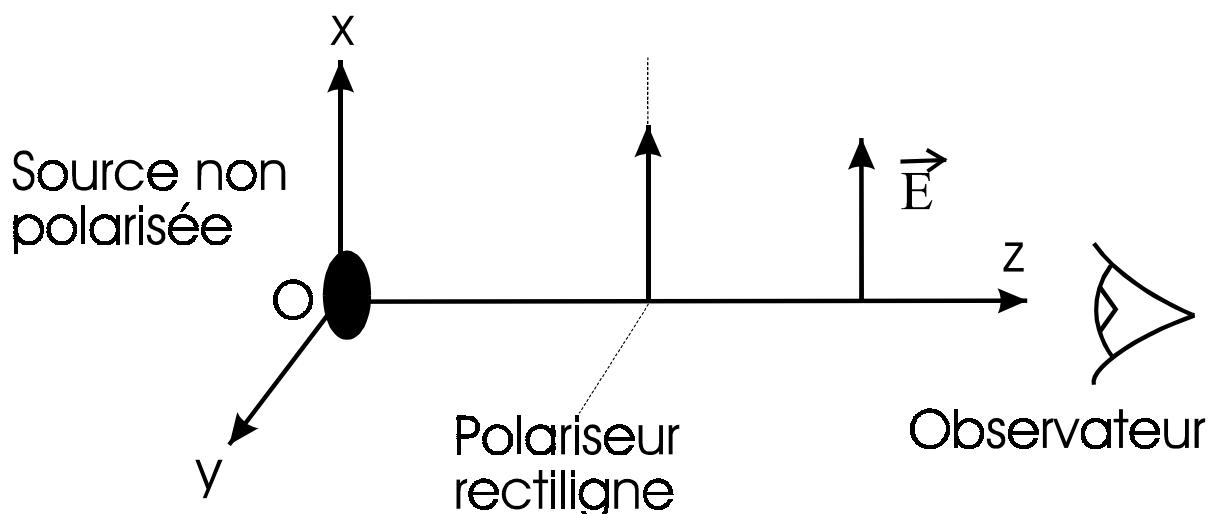


figure A-4 : Effet d'un polariseur rectiligne dont l'axe est selon la direction (Ox) sur une onde non polarisée

- polariseur rectiligne dont l'axe fait un angle P avec la direction (Ox) (figure A-5) :

Dans ce cas, il faudra prendre soin de bien définir les systèmes de coordonnées utilisés. Pour déterminer la matrice de Jones, on va considérer qu'on la connaît dans le repère propre du polariseur, et on va faire tourner ce repère de l'angle P selon l'axe (Oz). On est donc amené à utiliser la matrice de rotation \mathbf{R} permettant le passage du repère du polariseur à celui de l'observateur, et son inverse \mathbf{R}^{-1} :

$$\left(\mathbf{R}_{(P)} \right) = \begin{pmatrix} \cos P & -\sin P \\ \sin P & \cos P \end{pmatrix} \text{ et } \left(\mathbf{R}_{(P)} \right)^{-1} = \begin{pmatrix} \cos P & \sin P \\ -\sin P & \cos P \end{pmatrix} \quad (\text{A.8.})$$

Dans le repère de l'observateur (O, x, y, z), la matrice de Jones L du polariseur rectiligne dont l'axe fait un angle P avec la direction (Ox) s'écrit :

$$\left(\mathbf{L}_{(P)} \right) = \left(\mathbf{R}_{(P)} \right)^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \left(\mathbf{R}_{(P)} \right) = \begin{pmatrix} \cos P & -\sin P \\ \sin P & \cos P \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos P & \sin P \\ -\sin P & \cos P \end{pmatrix} \quad (\text{A.9.})$$

Soit, en effectuant le produit matriciel :

$$\left(\mathbf{L}_{(P)} \right) = \begin{pmatrix} \cos^2 P & \sin P \cos P \\ \sin P \cos P & \sin^2 P \end{pmatrix} \quad (\text{A.10.})$$

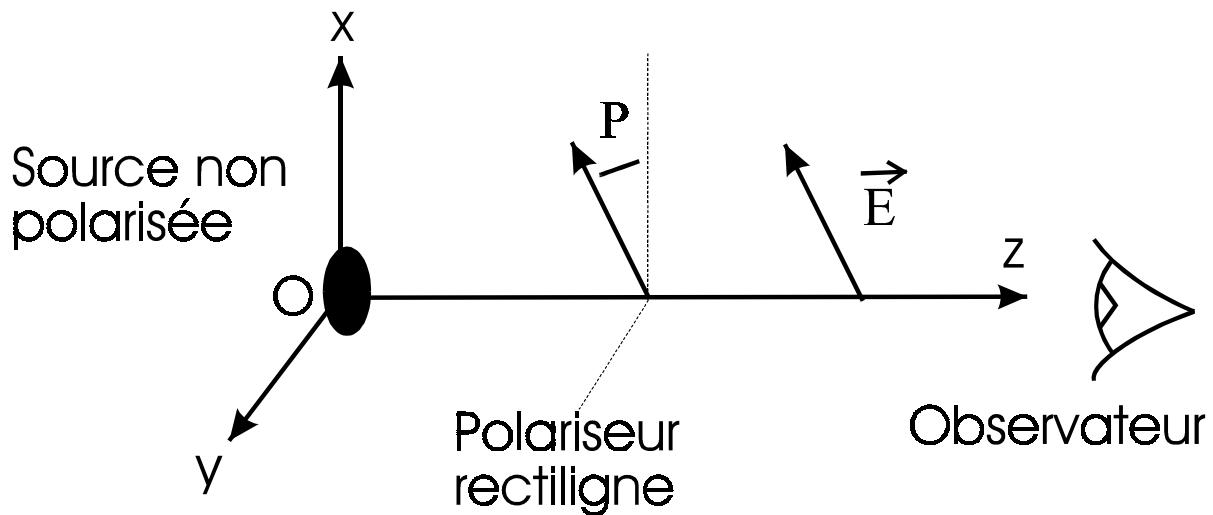


figure A-5 : Effet d'un polariseur rectiligne faisant un angle P avec la direction (Ox) sur une onde non polarisée.

- barreau modulateur biréfringent d'axe rapide selon la direction (Ox) (figure A-6) :

Ce barreau amène un déphasage entre les composantes parallèles et perpendiculaires du champ électrique de l'onde. Dans l'ellipsométrie à modulation de phase, ce déphasage est une fonction sinusoïdale du temps car la biréfringence du cristal est proportionnelle à la contrainte qu'on lui impose, elle-même proportionnelle à la tension d'excitation des céramiques piézo-électriques fixées sur le barreau. Le déphasage relatif $\varphi(t)$ entre les deux composantes de l'onde s'écrit donc :

$$\varphi(t) = A_m \sin(\omega t) = \frac{\eta V_m}{\lambda} (2\pi\Delta n d) \sin(\omega t) \quad (\text{A.11.})$$

où A_m est l'amplitude de la tension de modulation, proportionnelle à la tension d'excitation des céramiques piézo-électriques V_m et inversement proportionnelle à la longueur d'onde λ .

$\Delta n = N_x - N_y$ est la différence entre les indices extraordinaire et ordinaire du barreau.

d est l'épaisseur du barreau.

On note qu'il est nécessaire de procéder à une détermination de la courbe $\eta V_m = f(\lambda)$ afin de maintenir le déphasage $\varphi(t)$ constant sur tout le spectre.

On peut alors aisément écrire la matrice de Jones \mathbf{B} du barreau modulateur dans sa base propre (correspondant dans ce cas au repère (O, x, y, z) de l'observateur), en considérant que le déphasage relatif s'exprime sur l'une des composantes de \vec{E} :

$$\begin{pmatrix} E_{x,\text{sortant}} = \exp(i\varphi(t)) \times E_{x,\text{entrant}} \\ E_{y,\text{sortant}} = E_{y,\text{entrant}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{B} & \\ & \begin{pmatrix} E_{x,\text{entrant}} \\ E_{y,\text{entrant}} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (\text{A.12.})$$

La matrice de Jones \mathbf{B} du modulateur dont l'axe rapide est la direction (Ox) s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{B} & \\ & \begin{pmatrix} \exp(i\varphi(t)) & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (\text{A.13.})$$

Pour obtenir la matrice de Jones du barreau modulateur dont l'axe rapide ferait cette fois un angle M avec la direction (Ox), on procéderait de la même façon qu'avec le polariseur rectiligne : on passerait de la base propre du barreau à celle de l'observateur en utilisant les matrices de rotation $\mathbf{R}(M)$ et $\mathbf{R}^{-1}(M)$. On trouverait alors l'expression de $\mathbf{B}(M)$ suivante :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{B}_{(M)} & \\ & \begin{pmatrix} \exp(i\varphi(t)) \cos^2 M + \sin^2 M & \sin M \cdot \cos M (\exp(i\varphi(t)) - 1) \\ \sin M \cdot \cos M (\exp(i\varphi(t)) - 1) & \exp(i\varphi(t)) \sin^2 M + \cos^2 M \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (\text{A.14.})$$

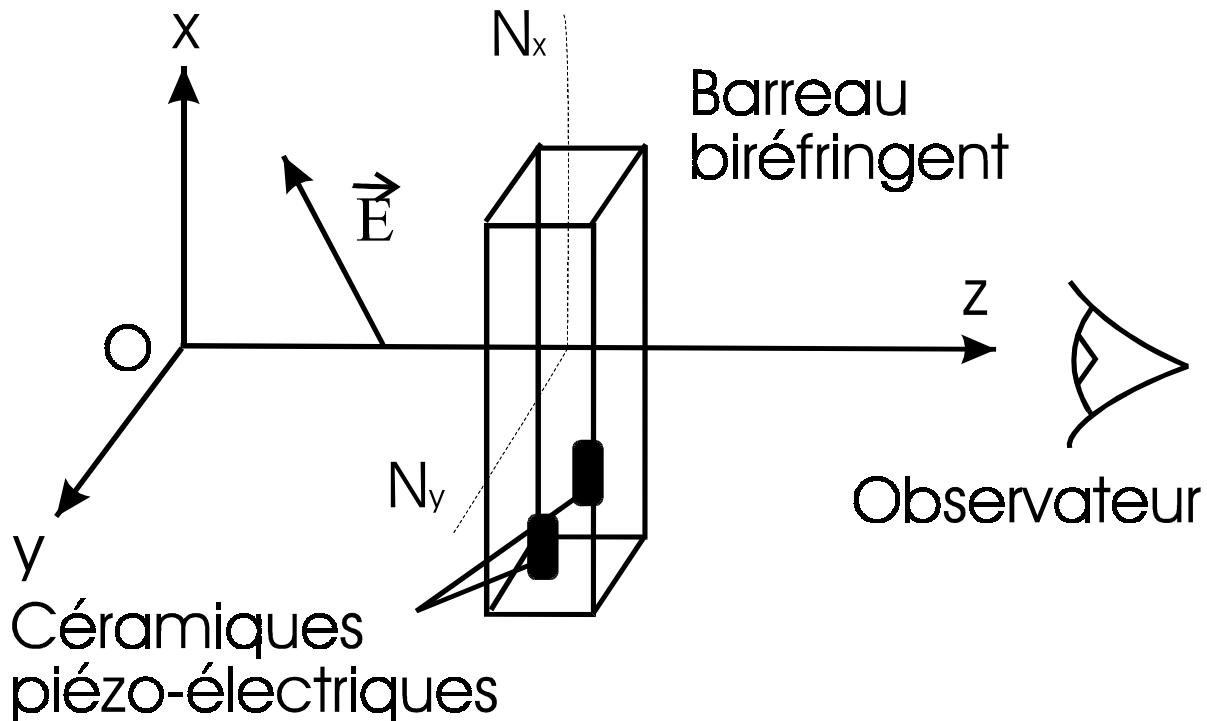


figure A-6 : Modulateur de phase du champ \vec{E} de l'onde, fonctionnant grâce aux céramiques piézo-électriques qui amènent une contrainte sinusoïdale modifiant la biréfringence (N_x-N_y) du barreau.

1.3. Réflexion du faisceau et choix du système de coordonnées.

Outre les deux types de composants optiques décrits précédemment (polariseur et modulateur de phase), l'ellipsomètre comporte un dioptre plan réfléchissant qui est, en fait, l'échantillon que l'on veut caractériser. L'existence de ce dioptre nous contraint à envisager deux directions de propagation du faisceau et donc a priori deux systèmes de coordonnées différents pour décrire les vecteurs de Jones avant et après la réflexion. Nous allons voir en fait qu'un choix judicieux de repère nous affranchit de ce problème, et tous les composants optiques de l'ellipsomètre peuvent être décrits par un repère unique, fixé selon le plan d'incidence et le plan du dioptre.

Le dioptre réfléchissant correspond à l'échantillon dont on veut déterminer les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire. Le système de coordonnées que l'on emploie est décrit par la figure A-7. Le trajet du faisceau implique deux directions de

propagation incidente et réfléchie \vec{u} et \vec{u}' , ces deux directions forment le plan d'incidence. On définit les vecteurs unitaires \vec{u}_s et \vec{u}'_s , normaux au plan d'incidence, ainsi que les vecteurs unitaires \vec{u}_p et \vec{u}'_p , appartenant au plan d'incidence, et formant avec les autres vecteurs respectivement les trièdres directs $(\vec{u}_p, \vec{u}_s, \vec{u})$ et $(\vec{u}'_p, \vec{u}'_s, \vec{u}')$. Les vecteurs et matrices de Jones sont définis dans ces deux bases, en remarquant toutefois que \vec{u}_s et \vec{u}'_s sont en fait égaux, et que les angles des composants optiques sont définis de façon identique tant avec la direction (O, \vec{u}_p) , qu'avec la direction (O, \vec{u}'_p) : ce sont les angles que forment les composants optiques avec le plan d'incidence. Ainsi donc, la base $(\vec{u}_p, \vec{u}_s, \vec{u})$ permet de représenter l'ensemble des vecteurs et matrice de Jones.

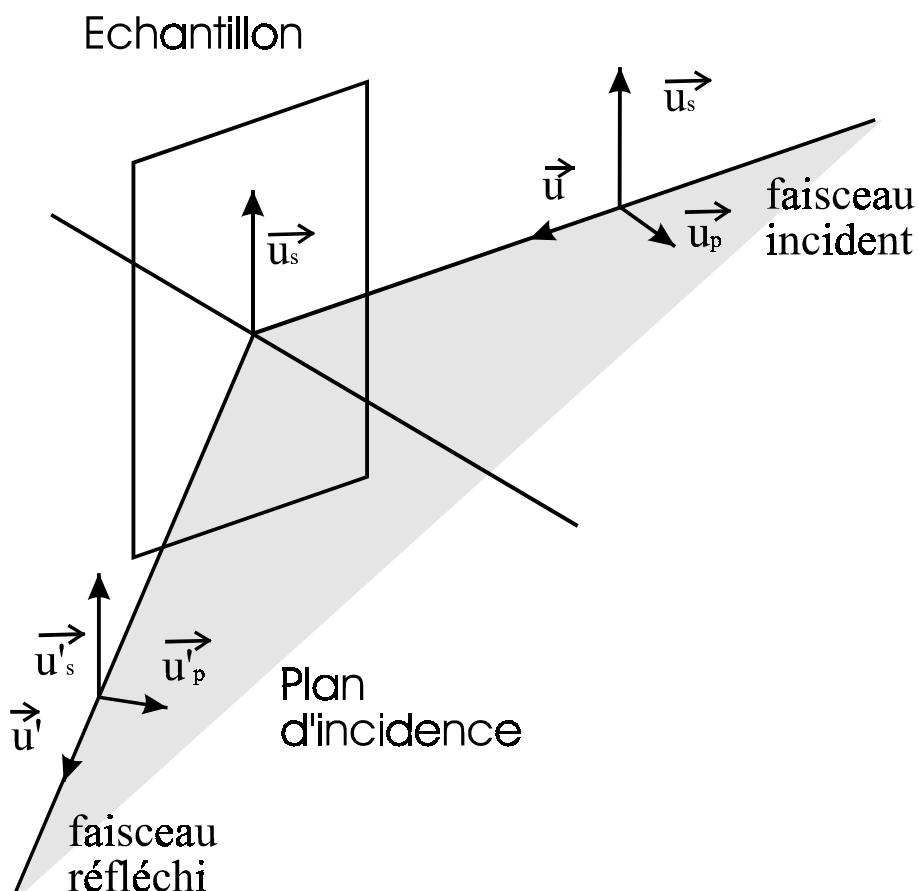


figure A-7 : Schéma optique représentant les repères dans lesquels sont définis les ondes avant et après réflexion sur l'échantillon.

Dans la base $(\vec{u}_p, \vec{u}_s, \vec{u})$ ainsi définie, on peut décrire les vecteurs de Jones des ondes incidentes et réfléchies par l'échantillon. Ils sont liés entre eux par la matrice de Jones qui

contient les coefficients de réflexion complexes parallèle et perpendiculaire de l'échantillon (supposé isotrope) :

$$\begin{pmatrix} E_{p,r} \\ E_{s,r} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{R}_f \\ \mathbf{f} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{p,i} \\ E_{s,i} \end{pmatrix} \text{ dans la base } (\vec{u}_p, \vec{u}_s), \text{ avec } \begin{pmatrix} \mathbf{R}_f \\ \mathbf{f} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \quad (\text{A.15.})$$

Toutes les matrices de Jones pouvant maintenant être décrites dans une même base, on peut écrire la matrice de Jones correspondant à l'ellipsomètre dans son ensemble.

1.4. Trajet de la lumière dans l'ellipsomètre et configurations de mesure.

Si on se reporte à la description de l'ellipsomètre (figure A-1), la matrice de Jones **E** décrivant l'appareil dans son ensemble, dans la base définie à partir des plans d'incidence et de réflexion (échantillon), sera la résultante des matrices de Jones de tous ses composants. **E** est donc le produit matriciel d'un polariseur rectiligne faisant un angle **P** avec l'axe (**O**, \vec{u}_s), d'un barreau modulateur dont l'axe rapide fait un angle **M** avec l'axe (**O**, \vec{u}_s), l'échantillon de matrice de réflexion **R_f**, et d'un analyseur faisant un angle **A** avec l'axe (**O**, \vec{u}_s).

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{(A)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{R}_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{B}_{(M)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{(P)} \end{pmatrix} \quad (\text{A.16.})$$

Les vecteurs de Jones entrant et sortant seront reliés par :

$$\begin{pmatrix} E_{p,sor \tan t} \\ E_{s,sor \tan t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{p,entrant} \\ E_{s,entrant} \end{pmatrix} \quad (\text{A.17.})$$

où **E** est la matrice qui s'écrit explicitement comme suit dans la base (\vec{u}_p, \vec{u}_s) :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2 A & \sin A \cdot \cos A \\ \sin A \cdot \cos A & \sin^2 A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \exp(i\varphi(t)) \cos^2 M + \sin^2 M & \sin M \cdot \cos M (\exp(i\varphi(t)) - 1) \\ \sin M \cdot \cos M (\exp(i\varphi(t)) - 1) & \exp(i\varphi(t)) \sin^2 M + \cos^2 M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos^2 P & \sin P \cdot \cos P \\ \sin P \cdot \cos P & \sin^2 P \end{pmatrix} \quad (\text{A.18.})$$

On remarque que le développement complet de la matrice **E** donne des termes assez complexes. Nous allons en fait continuer l'étude en ne considérant que trois configurations des composants optiques, dont deux représentent les configurations de mesure, et une

correspond à la configuration de réglage des zéros. Dans chacune de ces configurations, on impose les angles P, M, et A de façon à simplifier les calculs. D'autre part, et c'est ce qui justifie cette simplification, nous verrons que l'emploi des deux configurations de mesure, appelées par la suite II et III, est une condition nécessaire et suffisante pour obtenir une détermination unique des angles ellipsométriques ψ et Δ . Notons que sur l'ellipsomètre Jobin-Yvon, polariseur et modulateur sont solidaires : la différence (P-M) est constamment égale à 45° .

Configuration II : $P = 45^\circ$, $M = 0^\circ$, $A = 45^\circ$:

Dans cette configuration, le produit matriciel (A.18) décrivant la matrice de Jones de l'ellipsomètre se simplifie comme suit :

$$\left(\mathbf{E} \right)_H = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} r_p \quad 0 \begin{pmatrix} \exp(i\varphi(t)) & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.19.})$$

Soit, après calcul :

$$\begin{pmatrix} E_{p,\text{sortant}} \\ E_{s,\text{sortant}} \end{pmatrix}_H = \frac{1}{4} (r_p \exp(i\varphi(t)) + r_s) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{p,\text{entrant}} \\ E_{s,\text{entrant}} \end{pmatrix}_H \quad (\text{A.20.})$$

L'onde entrante est déjà polarisée lors de son passage par le polariseur P d'angle $P = 45^\circ$, et donc le vecteur de Jones représentant l'onde entrante est :

$$\begin{pmatrix} E_{p,\text{entrant}} \\ E_{s,\text{entrant}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos P \\ \sin P \end{pmatrix} E_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ avec } E_0 \text{ réel} \quad (\text{A.21.})$$

Le vecteur de Jones sortant est donc égal à :

$$\begin{pmatrix} E_{p,\text{sortant}} \\ E_{s,\text{sortant}} \end{pmatrix}_H = \frac{\sqrt{2} E_0}{4} (r_p \exp(i\varphi(t)) + r_s) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.22.})$$

L'intensité détectée en sortie par le photomultiplicateur est :

$$I = \begin{pmatrix} E_{p,\text{sortant}}^* & E_{s,\text{sortant}}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{p,\text{sortant}} \\ E_{s,\text{sortant}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.23.})$$

$$\text{soit: } I = \left(\frac{E_0^2}{4} \right) \times \left(|r_p|^2 + |r_s|^2 + r_p r_s^* \exp(i\varphi(t)) + r_p^* r_s \exp(-i\varphi(t)) \right) \quad (\text{A.24.})$$

On peut sortir $|r_p|^2 + |r_s|^2$, et l'exprimer sous la forme :

$$|r_p|^2 + |r_s|^2 = (1 + |\rho|^2) \times |r_s|^2 = \frac{|r_s|^2}{\cos^2 \Psi}, \text{ car } |\rho|^2 = \tan^2 \Psi \quad (\text{A.25.})$$

Ce qui donne pour l'expression de I :

$$I = \left(\frac{E_0^2}{4} (|r_p|^2 + |r_s|^2) \right) (1 + \sin 2\Psi \times [\cos \Delta \cos \varphi(t) - \sin \Delta \sin \varphi(t)]) \quad (\text{A.26.})$$

L'intensité arrivant sur le détecteur s'écrit donc de la forme :

$$I = I_0 + I_s \sin \varphi(t) + I_c \cos \varphi(t) \quad (\text{A.27.})$$

avec: $I_0 = I = \left(\frac{E_0^2}{4} (|r_p|^2 + |r_s|^2) \right)$

$$I_s = I \sin 2\Psi \sin \Delta$$

$$I_c = I \sin 2\Psi \cos \Delta$$

Dans cette configuration II, la connaissance de I_0 , I_s et I_c permet de remonter à une valeur unique de Δ , entièrement définie par son sinus et son cosinus. En revanche, la seule connaissance de $\sin 2\Psi$ laisse une ambiguïté, car il existe deux angles 2Ψ et $\pi - 2\Psi$ à avoir le même sinus sur l'intervalle $[0, 2\pi]$. Les intervalles $[0, \pi/4]$ et $[\pi/4, \pi/2]$ sont chacun suffisants pour décrire tout l'intervalle $[-1, 1]$ des valeurs possibles de $\sin 2\Psi$. Dans la configuration II, Δ est complètement défini sur $[0, 2\pi]$, alors qu'on n'aura pas de détermination unique de Ψ et on prendra celle appartenant à l'intervalle $[0, \pi/4]$.

Configuration III : P = 90°, M = 45°, A = 45° :

Dans cette autre configuration, le produit matriciel (A.18) qui décrit la matrice de Jones de l'ellipsomètre se simplifie comme suit :

$$\begin{pmatrix} E \\ E_{III} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\exp(i\varphi(t)) + 1) & \frac{1}{2}(\exp(i\varphi(t)) - 1) \\ \frac{1}{2}(\exp(i\varphi(t)) - 1) & \frac{1}{2}(\exp(i\varphi(t)) + 1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.28.})$$

Soit, en effectuant le calcul :

$$\begin{pmatrix} E_{p,sortant} \\ E_{s,sortant} \end{pmatrix}_{III} = \frac{1}{4} (r_p[\exp(i\varphi(t)) - 1] + r_s[\exp(i\varphi(t)) + 1]) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{p,entrant} \\ E_{s,entrant} \end{pmatrix}_{III} \quad (\text{A.29.})$$

Le vecteur de Jones de l'onde entrante est toujours donné par la relation (A.21) :

$$\begin{pmatrix} E_{p,\text{entrant}} \\ E_{s,\text{entrant}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos P \\ \sin P \end{pmatrix} E_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{avec } E_0 \text{ réel}$$

Le vecteur de Jones sortant est donc égal à :

$$\begin{pmatrix} E_{p,\text{sortant}} \\ E_{s,\text{sortant}} \end{pmatrix}_{\text{III}} = \frac{\sqrt{2}E_0}{8} (r_p[\exp(i\varphi(t)) - 1] + r_s[\exp(i\varphi(t)) + 1]) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.30.})$$

L'intensité détectée en sortie par le photomultiplicateur est donc :

$$I = \left(\frac{E_0^2}{8} \right) \times \left(|r_p|^2 (1 - \cos \varphi(t)) + |r_s|^2 (1 + \cos \varphi(t)) + i(r_p r_s^* - r_p^* r_s) \sin \varphi(t) \right) \quad (\text{A.31.})$$

Sachant qu'on a toujours (A.25):

$$|r_p|^2 + |r_s|^2 = (1 + |\rho|^2) \times |r_s|^2 = \frac{|r_s|^2}{\cos^2 \Psi}, \text{ car } |\rho|^2 = \tan^2 \Psi$$

On peut simplifier l'expression de l'intensité qui devient :

$$I = \left(\frac{E_0^2}{4} \left(|r_p|^2 + |r_s|^2 \right) \right) [1 + \cos 2\Psi \cos \varphi(t) - \sin 2\Psi \sin \Delta \sin \varphi(t)] \quad (\text{A.32.})$$

On peut donc également simplifier l'expression de I, ce qui donne :

$$I = I_0 + I_s \sin \varphi(t) + I_c \cos \varphi(t) \quad (\text{A.33.})$$

$$\text{avec: } I_0 = I' = \left(\frac{E_0^2}{4} \left(|r_p|^2 + |r_s|^2 \right) \right)$$

$$I_s = I' \sin 2\Psi \sin \Delta$$

$$I_c = I' \cos 2\Psi$$

Dans cette configuration III, la connaissance de I_0 , I_s et I_c permet de remonter à une valeur unique de 2Ψ , entièrement définie par son sinus et son cosinus. Ψ est donc entièrement défini sur $[0, \pi]$. On impose toutefois le signe de $\sin 2\Psi$, en disant que le signe de I_s est donné par $\sin \Delta$. De cette façon, on limite l'intervalle de définition de 2Ψ à $[0 ; \pi]$. Ψ est donc entièrement défini sur $[0 ; \pi/2]$. En revanche, la seule connaissance de $\sin \Delta$ laisse une ambiguïté, car il existe deux angles Δ et $\pi - \Delta$ à avoir le même sinus sur l'intervalle $[0 ; 2\pi]$. La réunion des intervalles $[0 ; \pi/2]$ et $[3\pi/2 ; 2\pi]$ et l'intervalle $[\pi/2 ; 3\pi/2]$ sont chacun suffisants pour décrire tout l'intervalle $[-1 ; 1]$ des valeurs possibles de $\sin \Delta$. Dans la configuration III,

Ψ est complètement défini sur $[0 ; \pi/2]$, alors que deux déterminations de Δ existent. On ne considérera que celle sur la réunion des intervalles $[0, \pi/2]$ et $[3\pi/2, 2\pi]$.

On constate alors que Ψ n'est pas complètement défini dans la configuration II et que Δ ne l'est pas dans la configuration III. Cependant, l'utilisation des deux configurations de mesures II et III l'une à la suite de l'autre permet d'obtenir une détermination unique des spectres de Ψ et Δ , à partir desquels on détermine les grandeurs optiques caractéristiques de l'échantillon. Reste alors à décrire la configuration de réglage des zéros de l'ellipsomètre.

Configuration de réglage des zéros : $P = 45^\circ$, $M = 0^\circ$, $A = 0^\circ$:

Dans cette dernière configuration, le produit matriciel (A.18.) qui décrit la matrice de Jones de l'ellipsomètre se simplifie comme suit :

$$\begin{pmatrix} E \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \exp(i\varphi(t)) & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.34.})$$

Soit, en effectuant le calcul :

$$\begin{pmatrix} E_{p,\text{sortant}} \\ E_{s,\text{sortant}} \end{pmatrix}_0 = \frac{r_p \exp(i\varphi(t))}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{p,\text{entrant}} \\ E_{s,\text{entrant}} \end{pmatrix}_{III} \quad (\text{A.35.})$$

Le vecteur de Jones de l'onde entrante est toujours donné par la relation (A.21) :

$$\begin{pmatrix} E_{p,\text{entrant}} \\ E_{s,\text{entrant}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos P \\ \sin P \end{pmatrix} E_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{avec } E_0 \text{ réel}$$

Le vecteur de Jones sortant est donc égal à :

$$\begin{pmatrix} E_{p,\text{sortant}} \\ E_{s,\text{sortant}} \end{pmatrix}_0 = \frac{\sqrt{2} E_0 r_p \exp(i\varphi(t))}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.36.})$$

L'intensité détectée en sortie par le photomultiplicateur est donc :

$$I = \frac{E_0^2 |r_p|^2}{8} \quad (\text{A.37.})$$

L'intensité détectée ne comporte dans ce cas aucune composante variable dans le temps. En se plaçant dans cette configuration, on calibrera précisément la position de l'analyseur et du modulateur, sachant que les harmoniques du signal doivent être nulles pour $A = 0^\circ$, $M = 0^\circ$.

1.5. Détermination des angles ellipsométriques par analyse de Fourier.

Les expressions (A.27.) et (A.33.) donnent la valeur de l'intensité du faisceau à la sortie de l'ellipsomètre, dans la configuration de mesure considérée. Ce faisceau est alors envoyé sur un monochromateur, puis détecté par un photomultiplicateur, qui fournit un courant proportionnel à cette intensité I . Le signal est analysé par transformée de Fourier rapide, sachant que la phase $\varphi(t) = A_m \sin \omega t$ (A.11) induite par le modulateur est décomposée comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sin \varphi(t) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} J_{2n+1}(A_m) \sin(2n+1)\omega t = 2J_1(A_m) \sin \omega t + 2J_3(A_m) \sin 3\omega t + \dots \\ \cos \varphi(t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(A_m) \cos(2n)\omega t = J_0(A_m) + 2J_2(A_m) \cos 2\omega t + 2J_4(A_m) \cos 4\omega t + \dots \end{array} \right.$$

où $J_n(A_m)$ est la fonction de Bessel d'ordre n et d'argument A_m . (A.38.)

L'analyse de Fourier de l'intensité détectée donne alors :

$$I(\lambda, t) = I_0 + J_0(A_m)I_c + 2J_1(A_m)I_s \sin \omega t + 2J_2(A_m)I_c \cos 2\omega t + \dots (A.39.)$$

Les termes supérieurs à 2 sont de plus faible intensité. Toute l'information véhiculée par le faisceau émergeant de l'ellipsomètre est contenue dans cette somme qui comprend un terme continu et un autre alternatif. En pratique, nous mesurons la composante continue S_0 et les deux harmoniques S_ω et $S_{2\omega}$ obtenues par analyse de Fourier pour former les rapports :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_\omega = \frac{S_\omega}{S_0} = \frac{2J_1(A_m)I_s}{I_0 + J_0(A_m)I_c} \\ R_{2\omega} = \frac{S_{2\omega}}{S_0} = \frac{2J_2(A_m)I_c}{I_0 + J_0(A_m)I_c} \end{array} \right. (A.40.)$$

La mesure ellipsométrique est donc bien une mesure insensible aux fluctuations de l'intensité du faisceau, car il s'agit d'une mesure relative rapportée à la polarisation incidente, et non à l'intensité incidente.

Ces deux rapports sont corrigés des constantes qui tiennent compte des dérives à la dues à l'atténuation du système de traitement du signal et aux imperfections du modulateur. La connaissance des deux rapports corrigés R_ω et $R_{2\omega}$ permet de remonter aux valeurs de $\frac{I_s}{I_0}$ et $\frac{I_c}{I_0}$, et de déduire les valeurs des angles ellipsométriques Ψ et Δ en fonction de la configuration de mesure utilisée. La détermination des grandeurs optiques de l'échantillon à

partir des mesures des spectres Ψ_{exp} et Δ_{exp} (ou $I_{s,\text{exp}}$ et $I_{c,\text{exp}}$) se fait en procédant à une modélisation dont le but est de recréer deux spectres Ψ_{cal} et Δ_{cal} (ou $I_{s,\text{cal}}$ et $I_{c,\text{cal}}$) qu'on fait coïncider avec les spectres mesurés en faisant varier les paramètres de fit que l'on va définir dans le chapitre suivant.

2. Relations entre les grandeurs optiques et les angles ellipsométriques

Ce chapitre traite de la façon de déduire les paramètres optiques qui caractérisent l'échantillon à partir des spectres expérimentaux des angles ellipsométriques Ψ_{exp} et Δ_{exp} . La discussion se fera essentiellement sur l'indice optique complexe défini par $N_i = n_i - ik_i$, où n_i est l'indice optique et k_i le coefficient d'extinction, pour la composante i du système. On commencera par déterminer les relations qui existent entre les N_i et les angles ellipsométriques pour un milieu semi-infini, puis pour un film mince. Nous parlerons ensuite des méthodes utilisées pour extraire les solutions de l'équation de l'ellipsométrie (A.1) et des modèles les plus couramment utilisés pour décrire la fonction diélectrique complexe de l'échantillon.

2.1. Détermination de l'indice complexe N_1 pour un milieu semi-infini

Le système optique correspondant à la réflexion du faisceau sonde sur un échantillon est schématisé par la figure A-8. Les faisceaux incident et réfléchi se propagent dans un milieu d'indice complexe N_0 correspondant au milieu ambiant (pour le vide et l'air, $N_0 = 1$). L'angle d'incidence Φ_0 du faisceau est une caractéristique fixée du système in-situ (sans goniomètre). L'échantillon semi-infini (suffisamment épais pour qu'aucune réflexion du faisceau ne survienne en face arrière) a un indice complexe N_1 et est le lieu de propagation d'une onde réfractée à l'angle Φ_1 , tel que la loi de Snell-Descartes est vérifiée :

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 \quad (\text{A.41.})$$

Si les milieux ambiant et semi-infini sont parfaitement transparents, alors N_0 , N_1 , Φ_0 et Φ_1 seront réels, sinon on tiendra compte de l'absorption incluse dans les grandeurs complexes (également pour les angles d'incidence et de réfraction). Ceci permet de poursuivre la

discussion sur l'expression des coefficients de réflexion, mais ne permet plus de donner une image physique simple du phénomène.

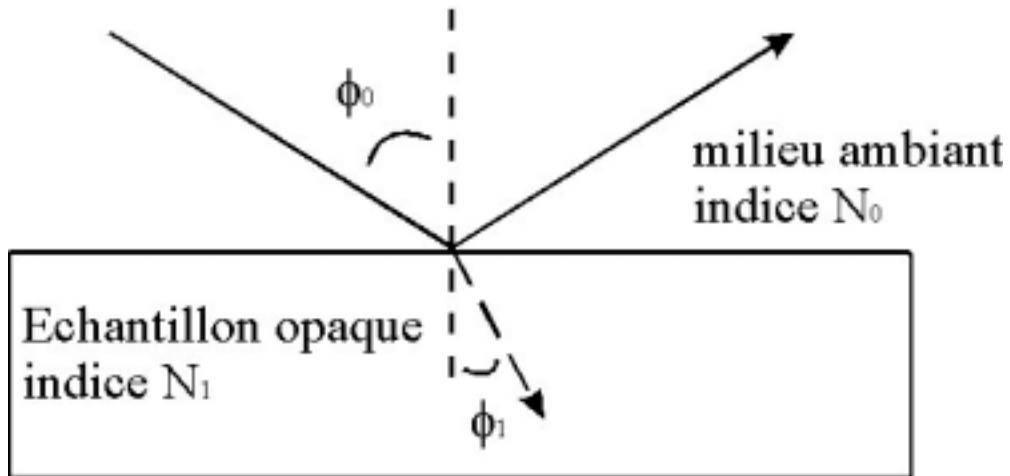


figure A-8 : Réflexion d'un faisceau lumineux sur un échantillon opaque.

Dans le cas général, la continuité des composantes parallèles au plan d'incidence des champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} à l'interface permet de déterminer les coefficients complexes de réflexion en amplitude parallèle r_p et perpendiculaire r_s au plan d'incidence :

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{N_1 \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1} \\ r_s &= \frac{N_0 \cos \Phi_0 - N_1 \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1} \end{aligned} \quad (\text{A.42.})$$

La loi de Descartes (A.41.) permet de réécrire ces équations uniquement en fonction des angles de réflexion et de réfraction :

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{\tan(\Phi_0 - \Phi_1)}{\tan(\Phi_0 + \Phi_1)} \\ r_s &= \frac{-\sin(\Phi_0 - \Phi_1)}{\sin(\Phi_0 + \Phi_1)} \end{aligned} \quad (\text{A.43.})$$

Le coefficient $\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta)$ est connu par la mesure des spectres Ψ_{exp} et Δ_{exp} . On

peut donc relier les indices de réfraction N_1 et N_0 par l'équation complexe :

$$N_1 = N_0 \tan \Phi_0 \left[1 - \frac{4\rho}{(1+\rho)^2} \sin^2 \Phi_0 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.44.})$$

Le spectre de l'indice complexe de réfraction du milieu semi-infini est donc connu dès lors que les spectres de Ψ et Δ ont été mesurés (N_0 et Φ_0 sont des caractéristiques du système).

2.2. Détermination de l'indice complexe N_1 d'un film mince sur substrat opaque

Le trajet du faisceau sonde à travers ce système est représenté par la figure A-9. Le faisceau incident se propage dans le milieu ambiant d'indice complexe N_0 avant d'arriver sur la surface du film avec un angle Φ_0 . Il est divisé, d'une part, en un faisceau réfléchi et, d'autre part, en un faisceau réfracté avec un angle de réfraction Φ_1 . Le faisceau réfracté traverse toute l'épaisseur d_1 du film mince, d'indice optique complexe N_1 , et se trouve lui-même divisé en un faisceau réfléchi et un autre réfracté dans le substrat d'indice optique complexe N_2 à l'angle Φ_2 . Le faisceau réfléchi dans le film va être réfléchi et réfracté plusieurs fois sur chacun des dioptres séparant le film du milieu ambiant et du substrat. Ceci conduira à l'émergence de plusieurs faisceaux de chemins optiques différents, d'où l'apparition d'interférences.

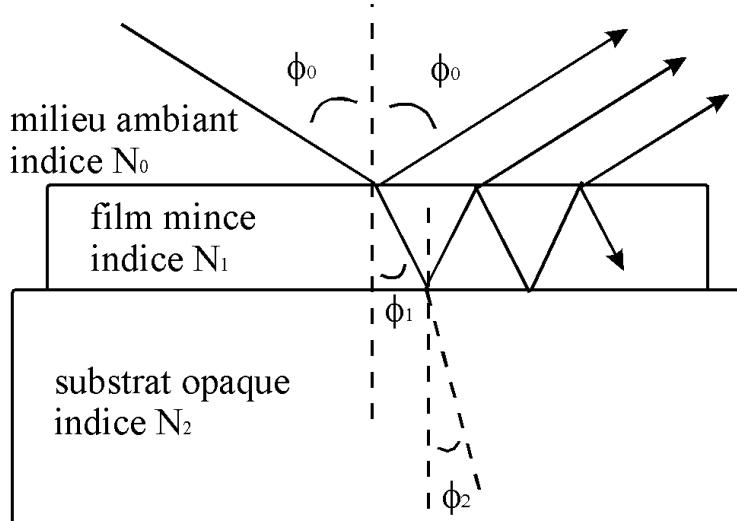


figure A-9 : Réflexion d'un faisceau lumineux par un film mince déposé sur un substrat opaque.

On doit déterminer les coefficients globaux de réflexion en amplitude r_p et r_s respectivement parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence. On définit le facteur de phase (dépendant de l'épaisseur du film et de la longueur d'onde du faisceau) par :

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d_1}{\lambda} \right) N_1 \cos \Phi_1 \quad (\text{A.45.})$$

Les coefficients de réflexion r_{ij} et de transmission t_{ij} particuliers pour les dioptres séparant les milieux i et j sont déterminés de la même façon que pour un milieu semi-infini. Leurs valeurs sont, respectivement :

$$\begin{aligned} r_{p,01} &= \frac{N_1 \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1} & t_{p,01} &= \frac{2N_0 \cos \Phi_0}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1} \\ r_{s,01} &= \frac{N_0 \cos \Phi_0 - N_1 \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1} & t_{s,01} &= \frac{2N_1 \cos \Phi_0}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1} \end{aligned} \quad (\text{A.46.})$$

pour le dioptre séparant le milieu ambiant du film ;

$$\begin{aligned} r_{p,12} &= \frac{N_2 \cos \Phi_1 - N_1 \cos \Phi_2}{N_2 \cos \Phi_1 + N_1 \cos \Phi_2} & t_{p,12} &= \frac{2N_1 \cos \Phi_1}{N_2 \cos \Phi_1 + N_1 \cos \Phi_2} \\ r_{s,12} &= \frac{N_1 \cos \Phi_1 - N_2 \cos \Phi_2}{N_1 \cos \Phi_1 + N_2 \cos \Phi_2} & t_{s,12} &= \frac{2N_2 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_1 + N_2 \cos \Phi_2} \end{aligned} \quad (\text{A.47.})$$

pour le dioptre séparant le film du substrat.

Ceci implique les relations suivantes, valables pour les deux types de polarisation :

$$\begin{aligned} r_{01} &= -r_{10} \\ t_{10} &= (1 - r_{10}^2) / t_{01} \end{aligned} \quad (\text{A.48.})$$

Considérons une onde incidente d'amplitude 1, la première onde réfléchie aura une amplitude égale à r_{10} , la deuxième onde partielle transmise aura une amplitude de $t_{01}t_{10}r_{12}\exp(-2i\beta)$ car elle aura été transmise par le dioptre (0,1) puis réfléchie par le dioptre (1,2) en étant déphasée de 2β , puis de nouveau transmise par le dioptre (1,0) dans l'autre sens. De la même façon, on peut déterminer les amplitudes de la troisième et de la quatrième onde partielle : elles sont respectivement égales à de $t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2\exp(-4i\beta)$ et $t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3\exp(-6i\beta)$. Le résultat r de l'addition des contributions de chaque onde, représentant une série géométrique infinie est:

$$r = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}}{r_{10}} \sum_{n=1}^{\infty} \left(r_{10}r_{12} \exp(-2\beta) \right)^n \quad (\text{A.49.})$$

Ceci permet d'exprimer le coefficient complexe global de réflexion en amplitude grâce aux relations (A.48) (le calcul est identique pour les deux types de polarisation) :

$$r = \frac{r_{01} + r_{12} \exp(-2i\beta)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(-2i\beta)} \quad (\text{A.50.})$$

Notons que pour la validité du calcul, plusieurs conditions doivent être remplies :

- la dimension latérale du film doit être très supérieure à son épaisseur, de façon à pouvoir additionner les ondes partielles jusqu'à l'infini.
- le diamètre du faisceau, le degré de collimation et l'épaisseur du film doivent permettre l'interférence des ondes partielles émergeantes.
- le matériau constituant le film ne doit pas induire un effet amplificateur.

En reprenant l'équation fondamentale de l'ellipsométrie (A.1), on peut relier le rapport $\rho = r_p / r_s$ aux spectres mesurés des angles ellipsométriques ψ et Δ suivant :

$$\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta) = \frac{r_{p,01} + r_{p,12} \exp(-2i\beta)}{1 + r_{p,01}r_{p,12} \exp(-2i\beta)} * \frac{1 + r_{s,01}r_{s,12} \exp(-2i\beta)}{r_{s,01} + r_{s,12} \exp(-2i\beta)} \quad (\text{A.51.})$$

Contrairement aux milieux semi-infinis, il n'est pas possible de déterminer directement la valeur de l'indice N_1 du film à partir des seuls spectres de ψ et Δ , étant donné l'existence de trop nombreux paramètres. Pour y parvenir, il faut procéder à une modélisation de l'échantillon selon l'une des méthodes décrites ci-après.

Signalons enfin que ce type de calcul est généralisable à des systèmes comportant plusieurs couches minces (multicouches). Il faut ainsi réitérer la même méthode de modélisation pour chaque couche existante.

3. Méthodes de modélisation des spectres d'ellipsométrie

Comme démontré plus haut, il est impossible de déterminer les caractéristiques optiques d'un échantillon qui ne soit pas entièrement absorbant. La modélisation de l'échantillon peut s'effectuer selon l'une des méthodes suivantes :

- Par calcul direct à partir de la connaissance de la fonction diélectrique du substrat.

- Par l'application de l'Approximation des Milieux Effectifs, qui permet d'évaluer la composition du film à partir d'une base de données de spectres de référence.

- Par l'utilisation de modèles de lois de dispersion de la lumière permettant la reproduction des spectres des paramètres optiques de l'échantillon.

Ces modélisations sont basées sur des calculs itératifs utilisant des algorithmes de régression linéaire de type Marquadt-Levenberg. Les interférences sur les spectres de ψ et Δ (ou de n et k , qu'on appellera pseudo-indice de réfraction et pseudo-coefficient d'extinction, ou encore sur ϵ , la pseudo-fonction diélectrique), dues aux réflexions multiples, autorisent l'ajustement des calculs en vue d'obtenir l'épaisseur du film.

3.1. Du calcul direct de l'indice du film : méthode n, k, d, x

Ce premier type de modélisation est utilisable lorsqu'on étudie une unique couche dans un système dont le substrat a une fonction diélectrique complexe parfaitement déterminée. Dans ce cas, on reprend l'équation (A.46) dans laquelle on pose $x = \exp(-2i\beta)$, ce qui transforme l'équation en :

$$(\rho r_{s,12}r_{p,01}r_{p,12} - r_{p,12}r_{s,01}r_{s,12})x^2 + (\rho r_{s,12} + \rho r_{s,01}r_{p,01}r_{p,12} - r_{p,01}r_{s,01}r_{s,12} - r_{p,12})x + (\rho r_{s,01} - r_{p,01}) = 0 \quad (\text{A.52.})$$

ρ est déterminé expérimentalement et la fonction diélectrique du substrat est supposée connue. Le calcul de l'indice de réfraction N_1 de la couche se fait alors de la façon suivante : on attribue un indice initial N à la couche, ce qui permet de déterminer les coefficients de réflexion r_{ij} à la traversée de chaque dioptre, et de déduire la valeur de x . Par itérations successives on fait varier l'indice N de manière à faire tendre $\ln|x|$ vers 0, ce qui correspond à $|x|=1$, c'est-à-dire β réel (condition physique nécessaire). L'indice de réfraction N_1 étant connu, on peut alors calculer l'épaisseur de la couche :

$$d = \frac{\lambda\beta}{2\pi N_1 \cos \Phi_1} \quad (\text{A.53.})$$

L'avantage de cette méthode réside dans la recherche de solution sur un paramètre : l'indice N_1 du film, à partir duquel on détermine l'épaisseur d . Néanmoins, elle comporte plusieurs inconvénients ; pour connaître le spectre de l'indice N_1 du film, il faut réitérer le calcul sur tout l'intervalle de mesure de Ψ et Δ , ce qui est relativement long. Par ailleurs, il

existe des « zones d'ombres » du spectre où $\cos\Delta$ est voisin de -1 et il est alors impossible de calculer précisément N_1 et d . Enfin, la méthode requiert la connaissance parfaite du spectre de la fonction diélectrique complexe du substrat ou, dans le cas d'une multicouche, la connaissance des spectres de fonction diélectrique de toutes les autres couches ainsi que leurs épaisseurs.

Cette méthode est employée pour des estimations rapides « au vol » de N_1 , k , d et x . Un des exemples consiste à se placer à une longueur d'onde donnée et contrôler in-situ l'épaisseur et l'indice d'un film en cours de dépôt. Pour la modélisation d'un spectre complet, on préférera l'une des méthodes décrites ci-après.

3.2. L'Approximation du Milieu Effectif (EMA)

Ce deuxième type de modélisation permet de déterminer la composition de l'échantillon en utilisant une bibliothèque de spectres ($\Psi-\Delta$) de référence. L'approximation des milieux effectifs initiée par Bruggemann est basée sur le phénomène d'additivité des polarisabilités des composantes d'un matériau. A partir de l'équation de Clausius-Mossoti, on établit la relation suivante, à partir de laquelle il est possible de déduire l'indice d'un milieu recevant des particules sphériques de matériaux :

$$\frac{\epsilon_e - \epsilon_m}{\epsilon_e + 2\epsilon_m} = \sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \quad (\text{A.54.})$$

où ϵ_e est la permittivité diélectrique du milieu effectif.

ϵ_m est la permittivité diélectrique du milieu hôte sans les inclusions sphériques.

ϵ_i est la permittivité diélectrique des inclusions de matériau i

f_i est la fraction atomique de chaque matériau i .

Plusieurs variantes de ce modèle sont proposées selon le type d'échantillons auquel on a affaire. Elles se distinguent par le choix de ϵ_m :

- le modèle de Lorentz-Lorenz : dans ce cas on choisit $\epsilon_m = 1$, les matériaux jouant des rôles identiques dans le mélange.

- le modèle de Maxwell-Garnett : on choisit alors $\epsilon_m = \epsilon_1$, le milieu recevant les particules est identique à l'un des matériaux additionnés.

- le modèle de Bruggemann (ou EMA : Effective Medium Approximation) : on choisit $\epsilon_m = \epsilon_e$, ce qui suppose que c'est le mélange de tous les matériaux i qui constitue le milieu effectif.

Ce dernier modèle est auto-cohérent et décrit le mieux un mélange de matériaux isotropes et homogènes. L'équation décrivant l'EMA se simplifie et devient :

$$\sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} = 0 \quad (\text{A.55.})$$

Parmi les composantes du film on fait souvent intervenir la fraction de vide. Le vide est alors représenté de la même façon que toutes les autres composantes dites matérielles mais son spectre de référence consiste en un couple de valeurs $(\epsilon_0, 0)$ respectivement les parties réelle et imaginaire de la constante de permittivité diélectrique du vide, constante quelle que soit l'énergie. La connaissance de la fonction diélectrique complexe effective ϵ_e permet de remonter à toutes les grandeurs optiques souhaitées, notamment l'indice optique, le coefficient d'absorption ou les coefficients de réflexion de Fresnel. Les limitations de cette méthode viennent du fait qu'il faut au départ avoir une bonne idée de ce qui compose l'échantillon. Par ailleurs, l'utilisation de l'approximation des milieux effectifs suppose certaines conditions : la dimension des inclusions doit être plus grande que la distance interatomique, mais plus petite que la longueur d'onde d'analyse (soit inférieure à environ 100 nm), pour ne pas avoir à considérer les phénomènes tels que la diffusion de l'onde incidente. Elle nécessite en outre que l'on suppose que les lois de dispersion de référence de chacune des composantes soient invariantes selon la taille effective des inclusions, et qu'il n'y a pas eu de réaction chimique entre les composantes.

3.3. L'utilisation de modèles de lois de dispersion

Cette seconde manière de modéliser l'échantillon consiste à évaluer directement sa loi de dispersion de la fonction diélectrique complexe, sans tenir compte de la composition du film. On utilise pour cela des modèles de lois de dispersion. Un calcul itératif permet d'ajuster les paramètres de ces modèles et l'épaisseur de la ou des couches composant le film afin de reproduire les spectres expérimentaux. Parmi les modèles de lois de dispersion utilisés, citons :

- le modèle de Cauchy :

$$\begin{cases} n(\lambda) = A + \frac{B \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{C \cdot 10^9}{\lambda^4} \\ k(\lambda) = D \cdot 10^{-5} + \frac{E \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{F \cdot 10^9}{\lambda^4} \end{cases}; \lambda \text{ longueur d'onde en nm} \quad (\text{A.56.})$$

Dans ce cas, les paramètres d'ajustement sont A, B, C, D, E et F.

- le modèle classique :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_D\omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega} \quad (\text{A.57.})$$

où ω est l'énergie de l'onde en eV.

ε_s et ε_{∞} sont les constantes diélectriques statique et à haute fréquence, respectivement.

Γ_0 , Γ_D , et γ_j sont les facteurs d'amortissement (« damping »).

f_j est le paramètre de force d'oscillateur.

ω_{0j} , ω_t et ω_p sont les énergies en eV d'oscillateur libre, transverse et de plasma, respectivement.

Le premier terme représente la contribution du réseau, le deuxième la contribution d'un oscillateur simple, le troisième la contribution des porteurs libres, et le dernier la contribution d'un oscillateur double. Chacun de ces termes peut être considéré indépendamment des autres, et peut être négligé ou non dans la détermination du modèle de dispersion. ε_{∞} , ε_s , Γ_0 , Γ_D , γ_j , f_j , ω_{0j} , ω_t et ω_p sont les paramètres d'ajustement, sachant que certains peuvent être fixés ou annulés selon le modèle de dispersion choisi.

- le modèle amorphe de Forouhi-Bloomer :

$$\begin{cases} k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C} \text{ si } E > E_g; k(E) = 0 \text{ si } E < E_g \\ n(E) = \sqrt{\varepsilon_{\infty}} + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C} \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} B_0 = \frac{A}{Q} \left[-\frac{B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right] \\ C_0 = \frac{A}{Q} \left[(E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2E_g C \right] \\ Q = \frac{1}{2} \sqrt{4C - B^2} \end{cases} \quad (\text{A.58.})$$

où E est l'énergie de l'onde en eV

Outre l'épaisseur, les paramètres d'ajustement sont dans ce cas ε_{∞} , A, B, C, et E_g .

On utilisera l'un ou l'autre des modèles selon le type d'échantillon. L'avantage de cette technique est que le résultat des calculs aboutit exactement à la loi de dispersion de l'échantillon sans la contrainte de l'approximation des milieux effectifs. Celle-ci en effet calcule une loi de dispersion de l'échantillon qui est une combinaison linéaire des lois de dispersion de référence de chaque composante, et ne peut représenter les couplages qui peuvent apparaître entre les composantes. En revanche, si on peut déterminer plus précisément les grandeurs optiques de l'échantillon, on ne peut pas remonter à sa composition, ce que permet l'utilisation de l'approximation des milieux effectifs.

3.4. Couplage de l'approximation du milieu effectif avec les modèles de dispersion

Pour bénéficier des avantages des deux méthodes et éviter leurs inconvénients, on peut utiliser (avec précaution toutefois) une méthode hybride de modélisation qui consiste en l'utilisation de l'approximation des milieux effectifs avec non plus des spectres de références, (lois de dispersion invariantes), mais avec des spectres provenant de lois de dispersion construites à partir de ces spectres de référence. Ceci permet de faire varier la loi de dispersion de référence pour tenir compte des éventuels effets de taille des inclusions.

De cette façon, on peut remonter à la fois à la composition du film ainsi qu'à la loi de dispersion des inclusions. Des précautions sont à prendre, notamment en ce qui concerne l'hypothèse de l'invariance des fonctions diélectriques. Nous avons choisi d'affirmer que cette invariance est vérifiée si le matériau hôte est distribué de façon simplement connexe dans le milieu effectif, c'est-à-dire qu'il ne forme pas d'inclusion dans un autre matériau du milieu effectif.

En plus de ces précautions, il conviendra de faire des mesures de composition du film par une autre technique (spectroscopie de photoélectrons X, par exemple) afin de s'assurer de la validité du modèle.

Références de l'annexe :

Cette annexe constitue une synthèse des documents suivants, sans ordre particulier :

1. N. Layadi, Thèse de l'École Polytechnique (1994)
2. B. Drévillon, Prog. Cryst. Growth Charact. Mat. **27**, 1 (1993)
3. R.M.A. Azzam et N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam (1977)
4. A.R. Forouhi et I. Bloomer, Phys. Rev. **B 34**, 7018 (1986)
5. D.J. De Smet, *A Closer Look at Nulling Ellipsometry*: documentation en ligne
<http://www.onramp.tuscaloosa.al.us/~ddesmet/bk/closlook.html> (1995)

Abstract

This work deals with the growth and the study of visible photoluminescence properties of thin silica (SiO_2) layers containing silicon (Si) nanograins, prepared by magnetron sputtering. A thermal annealing at a temperature exceeding 900°C is needed for the emission of visible photoluminescence at room temperature whose efficiency has been correlated, according to infrared absorption measurements, to the degree of phase separation between Si and SiO_2 as well as to the decrease of the structural disorder. Raman scattering and transmission electron microscopy techniques have shown the formation of Si nanocrystals in the Si-rich samples.

The rate of Si incorporation was found to be dependant of both sputtering area ratio Si/ SiO_2 and substrate temperature : a maximum of Si was introduced during the deposition achieved at $400\text{-}500^\circ\text{C}$, where a maximum photoluminescence intensity has been detected. The peak position of the photoluminescence spectra was found to vary decreases from 1.65 to 1.35 eV when the excess of Si in the silica is enhanced, i.e. when mean size of Si inclusions is increased.

These results support an origin of the luminescence lying in the quantum confinement of carriers within the Si nanograins than can be either crystallized or amorphous. The evolution of the infrared spectra together with the comparative studies performed on samples obtained by Si implantation in thermal silica or porous silicon, have shown that an abrupt interface between the Si nanostructures and the surrounding medium greatly improves the photoluminescence efficiency through the decrease of the density of defects (dangling bonds).

By means of modeling of ellipsometric spectra, a quantitative analysis made has been carried out for the first time, aiming at determining the excess of Si in the silica matrix and also the dielectric function of the Si inclusions. This approach, which is fully detailed, is relatively accurate and presents the great advantage to be a non destructive tool. The decrease of the photoluminescence energy versus the excess of Si is increased is pointed out, whatever the deposition conditions used. This strongly supports the role of quantum confinement in the photoluminescence process.

Keywords : Silicon, nanostructures, photoluminescence, magnetron cosputtering, infrared absorption, Raman scattering, ellipsometry, transmission electron microscopy.

Résumé

Ce travail porte sur la croissance par pulvérisation radiofréquence magnétron et l'étude des propriétés de photoluminescence visible de couches minces de silice (SiO_2) renfermant des nanograins de silicium (Si). Un traitement thermique à température élevée ($>900^\circ\text{C}$) sous atmosphère non oxydante s'est avéré nécessaire pour l'obtention d'une photoluminescence intense à température ambiante dont l'efficacité a été corrélée, d'après les mesures d'absorption infrarouge, au degré de séparation de phases entre Si et SiO_2 et à la diminution du désordre structural. Les techniques de spectroscopie de diffusion Raman et de microscopie électronique en transmission ont révélé la formation de nanocristaux de Si de taille moyenne voisine de 5 nm dans les seuls échantillons riches en Si.

Il est montré que le taux d'incorporation du Si est fonction non seulement du taux surfacique de pulvérisation Si/ SiO_2 , mais aussi de la température du substrat : un maximum de Si a été introduit lors du dépôt à $400\text{--}500^\circ\text{C}$, où un maximum d'intensité de photoluminescence a été détecté. L'énergie de la photoluminescence varie de 1,65 à 1,35 eV lorsque l'excès de Si dans la silice est augmenté, c'est-à-dire lorsque la taille moyenne des inclusions de Si est accrue.

Ces résultats plaident pour une origine de l'émission dans le visible provenant du confinement quantique des porteurs au sein des nanograins cristallisés ou non. L'évolution des spectres infrarouge et les études comparatives réalisées avec des échantillons obtenus par implantation de Si dans de la silice thermique ou de silicium poreux, montre qu'une interface abrupte entre nanostructures de Si et milieu environnant améliore l'efficacité de la photoluminescence via la minimisation de la densité de défauts (liaisons pendantes).

Une analyse quantitative par modélisation de spectres d'ellipsométrie a été réalisée pour la première fois en vue de déterminer l'excès de Si dans la silice et la fonction diélectrique des inclusions formées. Cette approche, dont le protocole est présenté dans le détail, s'est révélée relativement précise, et présente l'avantage de s'appuyer sur une technique non destructive. La diminution de l'énergie de photoluminescence est mise en évidence lorsque la quantité de Si en excès est augmentée, quelles que soient les conditions de dépôt, confirmant le rôle du confinement quantique dans le mécanisme d'émission lumineuse.

Mots clés : Silicium, nanostructures, photoluminescence, copulvérisation magnétron, spectrométrie d'absorption infrarouge, spectroscopie de diffusion Raman, ellipsométrie, microscopie électronique en transmission.