



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés électriques et optiques d'hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub> déposées sur des substrats de Si(111)

Guillaume Guirleo

► **To cite this version:**

Guillaume Guirleo. Etude des propriétés électriques et optiques d'hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub> déposées sur des substrats de Si(111). Matière Condensée [cond-mat]. Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2002. Français. NNT: . tel-00002652v2

**HAL Id: tel-00002652**

**<https://theses.hal.science/tel-00002652v2>**

Submitted on 6 Jan 2004

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

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

# THESE

N° attribué par la bibliothèque

Pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE**

Discipline : Sciences des Matériaux

Soutenue publiquement le vendredi 13 décembre 2002

par

**Guillaume GUIRLEO**

---

**ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES ET  
OPTIQUES D'HETEROSTRUCTURES Si/CaF<sub>2</sub>  
DEPOSEES SUR SUBSTRATS Si(111)**

---

**Directeur de thèse : Professeur François ARNAUD D'AVITAYA**

**Co-directeur de thèse : Docteur Franck BASSANI**

## JURY

Professeur à l'université d'Aix-Marseille 2	<b>F. ARNAUD D'AVITAYA</b>	
Chargé de recherches au CRMC2 (Marseille)	<b>F. BASSANI</b>	
Professeur à l'université d'Aix-Marseille 3	<b>M. COMMANDRE</b>	
Enseignant chercheur à l'ISEM (Toulon)	<b>D. GOGUENHEIM</b>	<b>Rapporteur</b>
Professeur à l'école d'ingénieur de Bienne (Suisse)	<b>M. LINIGER</b>	
Professeur à l'université de Nancy 1	<b>M. VERGNAT</b>	<b>Rapporteur</b>

Ce travail porte sur l'étude des propriétés électriques et optiques de diverses hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub> élaborées par la technique d'épithaxie par jets moléculaires. Cette technique de croissance a permis l'élaboration de couches minces de fluorure de calcium (CaF<sub>2</sub>) et de structures plus complexes telles que des multicouches photoluminescentes ainsi que des structures *Fabry-Perot*.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés électriques de couches minces de CaF<sub>2</sub> monocristallines et nanocristallines, déposées sur substrats Si(111), de différentes épaisseurs en faisant varier les paramètres de croissance, en particulier la température d'élaboration. Cette étude montre l'importance de la préparation du substrat pour l'obtention de couches de CaF<sub>2</sub> de bonne qualité. En particulier, une couche tampon de Si permet d'obtenir des couches de CaF<sub>2</sub> exemptes de trous. Egalement cette étude montre que l'interface est de type B (interface maclée) pour des couches de CaF<sub>2</sub> élaborées à haute température alors qu'il est de type A pour les couches déposées à basse température. Ce type (A ou B) fixe la densité de pièges électriques à l'interface mesurée. Des mesures électriques résolues en temps ont permis de mettre en évidence des temps de relaxation longs des porteurs de charges à l'origine des phénomènes d'hystérésis observés sur les caractéristiques I-V et du comportement de résistance différentielle négative. Ces effets dynamiques ont pu être modélisés en utilisant un circuit électrique équivalent formé d'éléments discrets (résistances, capacités).

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la fabrication et à la caractérisation de filtres interférentiels (miroirs de *Bragg*, structures *Fabry-Perot*) afin d'une part d'ajuster la longueur d'onde d'émission et d'autre part de réduire la largeur spectrale de photoluminescence des multicouches nanométriques Si/CaF<sub>2</sub>. Les mesures de réflectivité montrent qu'il est possible d'obtenir des miroirs de *Bragg* présentant une forte réflectivité sur un large domaine spectral pour un nombre réduit de périodes et d'obtenir des structures *Fabry-Perot* ayant un mode bien défini de quelques dizaines de nanomètres dans le visible.

---

## Electrical and optical properties of CaF<sub>2</sub> layers deposited on Si(111)

---

### Summary

This work deals with the electrical and optical properties of various Si/CaF<sub>2</sub> heterostructures grown by molecular beam epitaxy. This technique of growth allows us to fabricate very thin CaF<sub>2</sub> layers and more complex structures such as photoluminescent multilayers as well as Fabry-Perot structures.

In the first part, we have investigated the electrical properties of thin CaF<sub>2</sub> layers either monocristallines or nanocristallines deposited on Si(111) substrates of different thicknesses by varying the growth parameters, in particular the substrate temperature. This study demonstrates the importance of the preparation of the Si substrate to get high quality CaF<sub>2</sub> layers. In particular, a template layer of Si permits to get CaF<sub>2</sub> layers exempt of pin-holes. Furthermore, this study shows that the interface is of B-type (rotation of 180° with respect to the [111] direction) for CaF<sub>2</sub> layers deposited at high temperature while it is of A-type when the layers are deposited at low temperature. This type (A or B) determines the density of electrical traps present at the interface. Time-resolved electrical measurements evidence that long relaxation times of charge carriers are at the origin of hysteresis phenomena observed on I-V characteristics as well as the behavior of negative differential resistance. These dynamic effects have been modelled by means of an equivalent lumped-element circuit.

In the second part, we were interested in the fabrication and characterization of interference filters (Bragg mirrors, microcavities) in order, on one hand to tune the emission wavelength, and on the other hand to narrow the spectral bandwidth of the photoluminescence of nanometric Si/CaF<sub>2</sub> multilayers. Reflectivity measurements show that it is possible to get Bragg mirrors having a high reflectivity in a large spectral domain even for a small number of periods and to get Fabry-Perot structures having a well defined mode of a few tens of nanometers in the visible.

Key words: Si ; CaF<sub>2</sub> ; Nanostructures ; Microcavities ; Molecular beam epitaxy ; Electrical measurements ; Photoluminescence.

---

## Spécialité : Sciences des matériaux

**Mots clefs** : Si ; CaF<sub>2</sub> ; nanostructures ; Microcavités ; Epithaxie par jets moléculaires ; Mesures électriques ; Photoluminescence.

---

CRMC2-CNRS  
Campus de Luminy - Case 913  
13288 Marseille cedex 9  
FRANCE

UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE – AIX-MARSEILLE II – FACULTE DES SCIENCES DE LUMINY  
163 Avenue de Luminy 13288 MARSEILLE CEDEX 09

# **TABLES DES MATIERES**

<b>Chapitre 1 Introduction générale.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Intérêt scientifique du sujet.....</b>	<b>9</b>
1.1.1 Le silicium pour l'optoélectronique .....	9
1.1.2 L'intérêt du fluorure de calcium (CaF <sub>2</sub> ).....	10
<b>1.2 Positionnement du sujet.....</b>	<b>11</b>
1.2.1 Différentes formes de Si luminescent .....	11
1.2.1.1 Le silicium amorphe hydrogéné .....	12
1.2.1.2 Les nanostructures de silicium .....	12
1.2.2 Les différents isolants utilisés avec le Si en microélectronique ....	16
1.2.2.1 Le dioxyde de silicium (SiO <sub>2</sub> ).....	16
1.2.2.2 Le nitrure de silicium (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ).....	16
1.2.2.3 Monocouche organique auto-assemblée (SAM) .....	17
<b>1.3 Croissance CaF<sub>2</sub>/Si et Si/CaF<sub>2</sub> : Etat de l'art.....</b>	<b>17</b>
1.3.1 Rappels sur les modes de croissance .....	17
1.3.2 Croissance du CaF <sub>2</sub> sur du Si.....	18
1.3.3 Croissance du Si sur CaF <sub>2</sub> .....	21
<b>1.4 Présentation générale du sujet .....</b>	<b>21</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>23</b>
<b>Chapitre 2 Techniques expérimentales .....</b>	<b>27</b>
<b>2.1 Introduction .....</b>	<b>29</b>
<b>2.2 Technique d'élaboration.....</b>	<b>29</b>
2.2.1 L'épitaxie par jets moléculaires (EJM).....	29
2.2.1.1 Principe général .....	29
2.2.1.2 Description du bâti utilisé .....	30
2.2.2 L'évaporateur d'aluminium.....	32

**2.3 Techniques de caractérisation structurale et chimique 33**

2.3.1 La microscopie à force atomique ( <i>AFM</i> ) .....	33
2.3.1.1 Principe de la microscopie à force atomique.....	33
2.3.1.2 Description du microscope à force atomique utilisé.....	34
2.3.2 La microscopie électronique en transmission ( <i>MET</i> ).....	34
2.3.3 La microscopie électronique à balayage ( <i>MEB</i> ) .....	34
2.3.4 La diffraction d'électrons en incidence rasante ( <i>RHEED</i> ) .....	35
2.3.5 La spectroscopie d'électrons <i>Auger</i> ( <i>AES</i> ).....	36
2.3.5.1 Principe de la spectroscopie d'électrons <i>Auger</i> .....	36
2.3.5.2 La profilométrie d'électrons <i>Auger</i> .....	36

**2.4 Conclusion .....37****Bibliographie.....38****Chapitre 3 Elaboration et caractérisation structurale39****3.1 Introduction .....41****3.2 Choix des substrats.....41****3.3 Nettoyage des substrats .....41****3.4 Echantillons élaborés .....42**3.4.1 Les structures simples constituées d'une seule couche de  $\text{CaF}_2$  .... 42    3.4.1.1 Les couches minces de  $\text{CaF}_2$  ..... 43    3.4.2.1 Les couches épaisses de  $\text{CaF}_2$ ..... 44

## 3.4.2 Les structures complexes ..... 44

    3.4.2.1 Les multipuits  $(\text{CaF}_2/\text{Si})_n$  ..... 44    3.4.2.2 Les filtres microcavités à base de  $\text{Si}/\text{CaF}_2$  ..... 45**3.5 Caractérisation des hétérostructures.....47**3.5.1 Analyse *RHEED in-situ* ..... 483.5.2 Observations en *AFM* ..... 51

3.5.3 Analyse en profilométrie <i>AUGER</i> .....	59
3.5.4 Observations en MEB.....	60
3.5.5 Caractérisation en MET.....	61
3.5.5.1 Préparations des échantillons.....	61
3.5.5.2 Observations en MET.....	62
<b>3.6 Conclusion .....</b>	<b>65</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>66</b>
<b>Chapitre 4 Propriétés électriques.....</b>	<b>67</b>
<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>69</b>
<b>4.2 La physique des structures MIS.....</b>	<b>70</b>
4.2.1 Structure MIS idéale.....	70
4.2.1.1 Courant en fonction de la tension pour une structure MIS idéale.....	72
4.2.1.2 Capacité en fonction de la tension pour une structure MIS idéale.....	73
4.2.2 Structure MIS réelle .....	78
4.2.2.1 Détermination en mode accumulation de l'épaisseur de l'isolant.....	78
4.2.2.2 Estimation de la densité de charges fixes dans l'isolant.....	78
4.2.2.3 Estimation de la densité de défauts à l'interface.....	79
<b>4.3 Etat de l'art .....</b>	<b>80</b>
<b>4.4 Descriptif du dispositif expérimental.....</b>	<b>82</b>
<b>4.5 Résultats expérimentaux .....</b>	<b>85</b>
4.5.1 Les hétérostructures $(\text{CaF}_2/\text{Si})_n$ .....	85
4.5.1.1 Mesures I-V.....	85
4.5.1.2 Mesures C-V et G-V.....	86
4.5.2 Les structures MIS formées d'une seule couche de $\text{CaF}_2$ .....	89
4.5.2.1 Mesures I-V.....	89
4.5.2.2 Mesures C-V et G-V .....	99

<b>4.6 Simulations des effets transitoires .....</b>	<b>101</b>
4.6.1 Formalisme utilisé pour la simulation .....	101
4.6.2 Résultats obtenus avec la simulation.....	104
<b>4.7 Conclusion .....</b>	<b>107</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>109</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>111</b>
<b>Chapitre 5 Propriétés optiques.....</b>	<b>113</b>
<b>5.1 Introduction .....</b>	<b>115</b>
<b>5.2 Principe de la photoluminescence .....</b>	<b>115</b>
<b>5.3 Schéma expérimental.....</b>	<b>117</b>
<b>5.4 Résultats de photoluminescence.....</b>	<b>118</b>
<b>5.5 Les microcavités Si/CaF<sub>2</sub>.....</b>	<b>121</b>
5.5.1 Principe .....	121
5.5.2 Etat de l'art sur les microcavités .....	123
5.5.3 Simulation .....	124
5.5.3.1 Formalisme .....	124
5.5.3.2 Les multicouches .....	125
5.5.3.3 Simulation de la réflectivité.....	127
5.5.4 Résultats expérimentaux .....	130
<b>5.6 Conclusion .....</b>	<b>132</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>133</b>
<b>Chapitre 6 Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>135</b>

# Chapitre 1 Introduction générale

## 1.1 Intérêt scientifique du sujet

### 1.1.1 Le silicium pour l'optoélectronique

Le silicium est un matériau incontournable dans la microélectronique, son importance et son efficacité dans ce domaine ne sont plus à démontrer. Ce semi-conducteur n'a plus de secret pour les scientifiques que ce soit pour son obtention ou pour ses propriétés en volume. Ce matériau idéal a pourtant un inconvénient majeur si nous voulons qu'il émette de la lumière de façon efficace : sa bande interdite (gap en anglais) est indirecte. En effet le minimum de la bande de conduction ne correspond pas au maximum de la bande de valence dans l'espace réciproque. Pour qu'un électron passe de la bande de conduction à la bande de valence et émette un photon d'énergie correspondant au gap, il faut faire intervenir un phonon. La probabilité pour qu'un phonon soit généré et permette le passage d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence est très faible et limite fortement l'émission d'un photon. Cette propriété intrinsèque du silicium en volume interdit toute utilisation dans le domaine de l'optoélectronique active y compris la fabrication de dispositifs multi-fonctionnels compatibles avec la technologie CMOS. Toutefois, la synthèse de dispositifs optoélectroniques dits « passifs » comme les guides d'ondes ou les détecteurs est réalisée avec du silicium. Mais pour des dispositifs actifs on lui préfère des semiconducteurs à bande interdite directe (les composés III-V ou II-VI) cependant plus onéreux et difficiles à épitaxier sur du silicium.

De plus le silicium émet dans une zone d'énergie peu intéressante aux environs de 1,12 eV. Les diodes électroluminescentes émettant dans le visible requièrent des énergies supérieures à 1,6 eV et les applications en optoélectronique nécessitent de plus faibles énergies autour de 0,8 eV (1,3-1,5  $\mu\text{m}$ ).

C'est pour toutes ces raisons qu'un effort important est produit par les scientifiques depuis plusieurs années pour essayer de trouver un nouveau composé à base de silicium qui permettrait d'avoir suffisamment d'électroluminescence pour être utilisé dans la fabrication d'une diode.

Ce matériau permettrait l'intégration de tous les composants électroniques et optoélectroniques à base de silicium dans des circuits électroniques denses (*VLSI* ou *Very Large Scale Integration*).

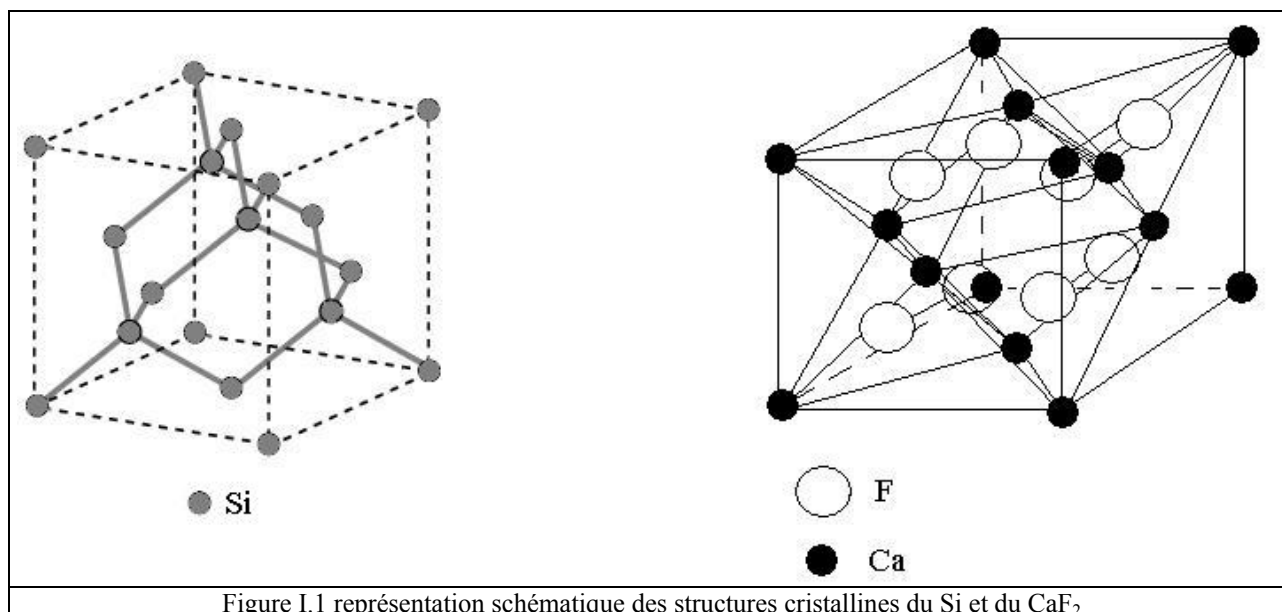


### 1.1.2. L'intérêt du fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ )

En 1947, l'invention du transistor a donné naissance à la miniaturisation en électronique. Depuis ce jour, notre société n'a pas cessé d'investir en hommes et en moyens dans cette fabuleuse aventure en cherchant à élaborer des composants de plus en plus petits. Pour garantir le bon fonctionnement de ces dispositifs électroniques tout en réduisant leur taille, il faut respecter leur géométrie et donc réduire leur taille dans les trois dimensions de l'espace sans omettre de diminuer leur tension de fonctionnement.

Le silicium, principal constituant de la micro-électronique est généralement associé à son oxyde, le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), dans l'élaboration de structures MOS (Métal oxyde semi-conducteur) dont la plus utilisée est celle du transistor MOS. Cependant  $\text{SiO}_2$  est amorphe et par conséquent ne s'épitaixie pas sur un substrat de silicium monocristallin. C'est ici que réside le principal problème du  $\text{SiO}_2$ ; en effet, sans hétéroépitaixie, il est difficile de faire croître une couche ultérieure de silicium de bonne qualité. De plus les couches d'oxydes thermiques d'épaisseur inférieure à 1,2 nm présentent des courants de fuite élevés dus à l'effet tunnel. D'où l'intérêt de trouver un autre matériau isolant pouvant être parfaitement épitaixié sur le substrat de Si. Le fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ) paraît être un bon candidat car il possède la même structure cristallographique et son paramètre de maille ne diffère que de 0,6 % à température ambiante. Ce faible désaccord paramétrique entre les deux structures cristallines est une des conditions nécessaires à une bonne épitaixie. Les structures cristallographiques de ces deux corps sont respectivement la structure « diamant » (groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) pour le silicium et la structure « fluorite » pour le  $\text{CaF}_2$  ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ) (Voir figure I.1). Dans cette charpente fluorite ou cubique face centrée, les atomes de calcium se disposent sur les huit sommets et aux centres des six faces d'un cube tandis que les atomes de fluor occupent les huit sites tétraédriques (Figure I.1).

De plus le  $\text{CaF}_2$  avec sa large bande interdite de 12,2 eV et ses barrières énergétiques interfaciales de 2,3 eV pour les électrons et de 8,7 eV pour les trous est un bon candidat pour confiner électriquement les porteurs dans le Si. Voici dans ce tableau I.1<sup>[1]</sup> un résumé de quelques propriétés marquantes du  $\text{CaF}_2$  et du Si.



	Silicium (Si)	Fluorure de calcium (CaF <sub>2</sub> )
Structure	Diamant	Fluorine
Type de liaison	Covalente	Ionique
Paramètre de maille en Å	5,431	5,446
Coef. de dilatation therm. ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	2,5	19
Température de fusion en °C	1415	1418
Pression de vapeur en Torr	$10^{-6}$ à 1080°C	$10^{-4}$ à 1100°C
Indice de réfraction	4,24	1,43
Bande interdite en eV	1,12	12,2
Constante diélectrique	11,70	6,76

Tableau I.1

Remarquons d'ores et déjà que la grande différence entre les indices de réfraction des deux matériaux permet d'envisager la synthèse d'hétérostructures présentant des propriétés optiques intéressantes pour le confinement des photons (résonateurs, guide d'ondes).

## 1.2. Positionnement du sujet

### 1.2.1. Les différentes formes de silicium luminescent

Nous distinguons deux grandes familles de matériaux à base de silicium présentant de la luminescence: le silicium amorphe hydrogéné (noté a-Si :H) et les nanostructures de silicium. Cependant il existe encore de nombreuses controverses sur l'origine de la luminescence du silicium. Il n'est pas admis par tous les scientifiques que la luminescence de nanostructures de silicium provient uniquement du confinement de ces porteurs. Le silicium poreux est l'exemple le plus marquant ; après un vieillissement à l'air la photoluminescence devient

indépendante de la taille des cristallites. En effet des molécules de polysilanes ( $\text{SiH}_x$ ) et de siloxènes ( $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ ) apparaissent à la surface, elles pourraient à leur tour jouer un rôle dans le mécanisme de luminescence. Ces expériences montrent bien le rôle important de l'oxygène dans le processus d'émission de lumière (recombinaisons sur des états localisés).

### 1.2.1.1. Le silicium amorphe hydrogéné

Un ouvrage très complet de *R.A. Street*<sup>[2]</sup> décrit en détails les mécanismes de la luminescence dans le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Le caractère amorphe confère au silicium un désordre structural et une organisation en tétraèdres légèrement déformés reliés entre eux de façon continue mais aléatoire<sup>[3]</sup>. Cet état désordonné des atomes modifie les propriétés électroniques et donc optiques du matériau en créant des états localisés avec des énergies se situant dans la bande interdite. De plus ce fort désordre cristallin permet de relaxer la règle de sélection sur les moments cinétiques (vecteurs  $k$ ) : l'interaction électron-phonon n'est plus nécessaire et par conséquent l'efficacité radiative augmente par rapport au silicium cristallin (*Si-bulk*). Plusieurs mesures montrent que le gap optique du a-Si:H se situe entre 1,6 eV et 1,8 eV, avec un pic de photoluminescence à température ambiante centré vers 1,3 eV-1,4 eV. Le décalage entre le gap optique et ce pic de photoluminescence, appelé décalage de *Stokes* (ou *Stokes-shift*), est attribué à la réorganisation locale du réseau cristallin entraînée par la présence d'électrons excités dans la bande de conduction. L'implication de l'hydrogène n'est pas négligeable ; sans lui le rendement radiatif se trouve fortement diminué. En effet, son rôle est de saturer les liaisons pendantes dans le silicium bien connues pour être des défauts non radiatifs. Avec ce type de structures il n'est pas trivial de moduler les propriétés physiques. Toutefois il est possible de fabriquer des multicouches a-Si:H avec un isolant ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) pour augmenter la valeur de la bande interdite. La plus forte valeur du gap obtenu est de 2,5 eV pour des multicouches a-Si/ $\text{SiO}_2$  avec des épaisseurs de puits de silicium de 1 nm<sup>[4]</sup>.

### 1.2.1.2. Les nanostructures de silicium

#### Le silicium poreux

Le silicium est rendu poreux par électrolyse d'un cristal de silicium dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (HF). La réaction de dilution électrochimique aboutit à la formation de pores dans le substrat. Ces derniers sont perpendiculaires à la surface de l'échantillon dans le cas d'un substrat dopé  $p^+$ , et désorientés dans le cas d'un substrat dopé  $n$ . En 1990 *Leigh T. Canham*<sup>[5]</sup> du *Royal Signal and Radar Establishment (RSRE)* obtient un bon

rendement quantique avec du silicium poreux. Il explique cette luminescence par la formation de fils quantiques ou de boîtes quantiques permettant le confinement des porteurs électriques dans le silicium. Les surfaces de silicium sont passivées par de l'hydrogène suite à la réaction avec le HF. L'énergie de photoluminescence variant de 1,5 eV à 2,2 eV est directement liée à la taille des cristallites, par conséquent un modèle de confinement quantique s'applique bien<sup>[6]</sup>. Néanmoins il ne faut pas négliger l'action d'un matériau ou d'une molécule luminescente pouvant se situer sur la très grande surface formée par le silicium poreux. En effet après vieillissement à l'air, on a détecté la présence d'oxygène (surface passivée par l'oxygène ou le groupement OH) et cette fois-ci les pics de photoluminescence se situent tous autour de 1,7 eV indépendamment de la taille des cristallites. Différentes molécules se trouvant en surface pourraient être responsables de la luminescence, comme par exemple le silicium amorphe hydrogéné a-Si-H<sup>[7]</sup>, les polysilanes (SiH<sub>x</sub>)<sup>[8]</sup> ou encore les siloxènes (Si<sub>6</sub>O<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sup>[9]</sup>.

#### Îlots de silicium dans une matrice de SiO<sub>2</sub>

Dès les années 1983-1984, *D.J. Dimaria*<sup>[10]</sup> et ses collaborateurs mettent en évidence l'électroluminescence de couches de SiO<sub>2</sub> déposées par *CVD*, (*Chemical Vapor Deposition*) contenant des îlots de silicium dont ils estiment la taille inférieure à 5 nm. Plus récemment, *T. Shimizu-Iwayama*<sup>[11, 12]</sup> montre une photoluminescence vers 1,7 eV pour des nanostructures de silicium obtenues par implantation d'ions Si<sup>+</sup> dans une matrice de SiO<sub>2</sub>. La taille des grains et leur qualité cristalline dépendent fortement de la température du recuit. Ce dernier de l'ordre de 1000°C permet aussi de guérir les défauts cristallins qui sont bien connus pour être des centres de recombinaison non-radiatifs. *P. Mutti*<sup>[13]</sup> et ses collaborateurs observent avec la même méthode d'élaboration, deux pics de photoluminescence (un dans le proche infra-rouge et l'autre dans le bleu-vert). Ils attribuent le pic de photoluminescence centré à une énergie de 1,7 eV aux nanocristaux de silicium et ils expliquent l'autre pic situé dans le bleu-vert par des défauts à l'interface Si<sub>nanocrystal</sub> avec de l'oxyde de silicium.

*H. Rinnert*<sup>[14]</sup> et ses collaborateurs obtiennent un signal de photoluminescence autour de 720 nm avec une couche amorphe de 200 nm de SiO<sub>x</sub> (avec 0,47 < x < 0,95) obtenue par co-évaporation de Si et de SiO. La plus forte intensité est enregistrée pour un recuit à 500°C. L'auteur explique cette luminescence par le confinement d'agrégats de Si amorphe dans la matrice de SiO<sub>x</sub>, elle aussi amorphe.

Nanocristaux de silicium

*V.A. Gritsentko*<sup>[15]</sup> observe une photoluminescence proche de l'ultra violet (3,0 eV et 3,3 eV) avec des nanocristaux de silicium confinés dans une matrice isolante de  $\text{SiN}_x$  ( $0,51 < x < 1,3$ ). Ces clusters de silicium ont été synthétisés par *LPCVD* (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) en déposant une couche de 300 nm de  $\text{SiN}_x$  à 760 °C sur des substrats de silicium ou de quartz. La taille des nanocristaux de silicium a été estimée entre 1,5 nm et 5 nm.

Les poudres de silicium

Des nanocristaux de Si sous forme de poudre déposés sur des substrats de quartz ou de germanium émettent dans le rouge et l'infrarouge. *Y. Kanemitsu*<sup>[16]</sup> et <sup>[17]</sup> et ses collaborateurs obtiennent cette poudre par décomposition de molécules de silanes  $(\text{SiH}_4)_g$  avec un laser *YAG*. Ils arrivent à contrôler la taille de ces nanocristaux sphériques en variant la pression partielle de silane. Ils observent un glissement du pic de photoluminescence vers les hautes énergies lorsque la taille des nanocristaux diminue. La figure I.2 représente l'énergie théorique et expérimentale de photoluminescence en fonction du rayon du nanocristal<sup>[15]</sup>. *Y. Kanemitsu* met en évidence le rôle important que joue l'interface entre l'oxyde de surface et le cœur cristallin du nanocristal de silicium. Il explique l'émission de photons de ces structures par le confinement des excitons dans cette interface et l'action des atomes d'oxygène sur le mécanisme d'émission de ces nanostructures.

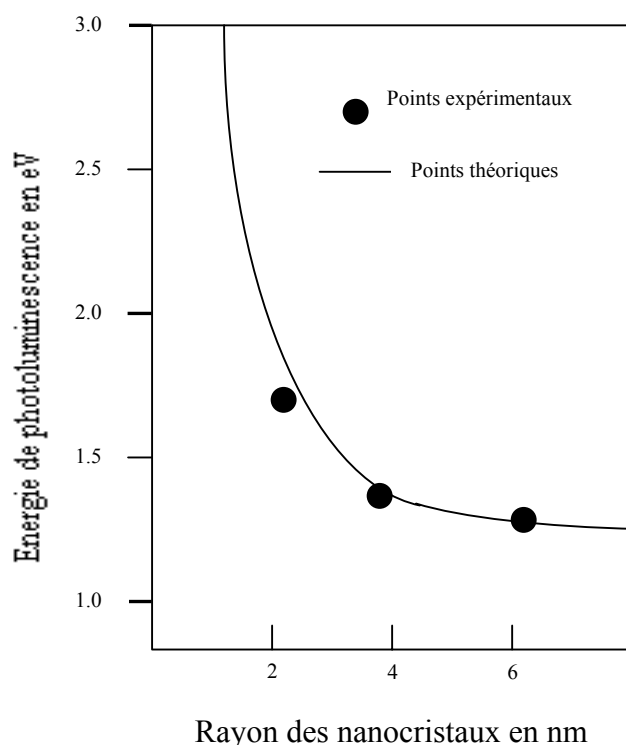


Figure I.2 : Énergie de photoluminescence en fonction du rayon du nanocristal de silicium

### Les hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub>

Dès 1993 notre équipe a montré que des multi-puits nanocristallins de Si/CaF<sub>2</sub> pouvaient émettre de la lumière rouge (750 nm) à température ambiante si l'épaisseur des puits de silicium était inférieure à 3 nm<sup>[18]</sup>. Le rendement quantique de ces structures est très faible et n'excède pas 0,01%. Nous avons montré la dépendance de l'énergie de photoluminescence en fonction de la taille de la couche de silicium. En effet lorsque la taille des puits de silicium diminue de 3 nm à 1 nm, on observe un déplacement du pic de photoluminescence vers le bleu<sup>[19]</sup>. Cette expérience permet de mieux comprendre le mécanisme de photoluminescence de ces structures en mettant en évidence le rôle du confinement des porteurs dans le silicium. Toutefois notons que sans passivation des échantillons par des atomes d'oxygène, ces nanostructures n'émettent aucune lumière.

Des recuits entre 400°C et 600°C sous ultra-vide ont été réalisés sur ces multicouches Si/CaF<sub>2</sub><sup>[20]</sup>, il en résulte un déplacement du pic de photoluminescence vers l'infrarouge (950 nm) et une augmentation du rendement quantique de 0,01% à 1%. Cet accroissement significatif de la luminescence peut être expliqué par la formation de nanocristallites de silicium entourées de CaF<sub>2</sub>. En effet après ce recuit, nous effectuons une micro-analyse X sur les grains cristallins observés en microscopie électronique à transmission. Cette analyse chimique révèle la présence de silicium et de CaF<sub>2</sub> dans des proportions équivalentes à la composition initiale. Ce résultat présuppose la présence de nanocristallites de silicium dans ces grains. Ces nanocristallites de silicium ne sont plus en interaction entre eux, par conséquent le confinement quantique devient plus important. En d'autres termes, les électrons ne peuvent plus sortir des grains et dans le cas où un nanocristal ne présente pas de site de recombinaison non-radiatif, une partie importante des électrons va engendrer des photons.

Entre les années 1993 et 1999, l'étude de ces structures multi-puits Si/CaF<sub>2</sub> a fait l'objet de deux thèses, une présentée par *Louis Vervoort*<sup>[21]</sup> (*L.V*) en 1996, et une autre par *Stéphane Ménard*<sup>[22]</sup> (*S.M*) en 1999. Nous reviendrons par la suite (chapitre 5). plus longuement sur la photoluminescence de ces structures

D'autres équipes ont obtenu de la luminescence à partir d'hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub>. Le plus connu à notre connaissance est *M. Watanabe*<sup>[23]</sup> qui a observé de la photoluminescence à température ambiante dans le visible à partir de nanocristaux de silicium confinés dans une matrice de CaF<sub>2</sub>. Ces structures élaborées par co-évaporation de Si et de CaF<sub>2</sub> dans un bâti d'épitaxie par jets moléculaires présentent une émission de lumière à une longueur d'onde de 500 nm.

Conclusion

Nous venons de voir plusieurs exemples de photoluminescence de composés à base de silicium, cette liste est loin d'être exhaustive. De plus nous n'avons pas mentionné les structures à base de germanium qui prennent de plus en plus d'importance au fil des années. La compréhension des mécanismes de la photoluminescence dans ces structures est loin d'être parfaite. En effet si le rôle du confinement quantique est quasiment acquis, il ne faut pas négliger la contribution des surfaces

**1.2.2 Les différents isolants utilisés avec le silicium en microélectronique**

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu les différents composés luminescents à base de silicium. La partie présentée ici, donne un bref descriptif sur les caractéristiques, l'obtention et l'utilisation des principaux isolants utilisés dans la microélectronique

**1.2.2.1 Le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>)**

L'isolant de prédilection dans la fabrication des composants électroniques reste bien entendu l'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>). Du fait de ses nombreuses et intéressantes propriétés comme par exemple sa bonne stabilité électrique et temporelle, on l'utilise comme isolant de grille dans les transistors MOS. C'est aussi pour sa facilité d'obtention que l'oxyde de silicium est souvent employé. Sa large bande interdite de 8,9 eV et ses barrières énergétiques interfaciales de 3,2 eV pour les électrons et de 4,6 eV pour les trous en font un excellent isolant électrique. L'oxyde de silicium utilisé en microélectronique possède une structure amorphe, cette dernière possède un ordre local qui lui confère une faible quantité de charges en volume et de pièges interfaciaux.

Il existe plusieurs façons d'élaborer les couches de SiO<sub>2</sub> (oxydation directe, *CVD*, pulvérisation réactive, etc...). Mais les dépôts par *CVD* ont des caractéristiques supérieures par rapport aux autres méthodes, comme par exemple. : une tension de claquage de  $4 \cdot 10^8$  V/m, des résistivités comprises entre  $10^{12}$  et  $10^{14}$  Ω.m, et une constante diélectrique  $\epsilon_r$  égale à 3,8 [24]. D'autres auteurs, en particulier *S.M. Sze*[25], donnent des tensions de claquage supérieures, allant de  $11 \cdot 10^8$  V/m à  $28 \cdot 10^8$  V/m pour des épaisseurs de SiO<sub>2</sub> comprises entre 30 nm et 4 nm.

### 1.2.2.2 Le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )

Mais l'oxyde de silicium n'a tout de même pas le monopole, en effet le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) est lui aussi très utilisé en microélectronique mais pas comme isolant de grille. En effet,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  possède une trop grande densité d'états d'interfaces et une bande interdite trop réduite pour que ce soit un bon isolant de grille. Cependant  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dispose de nombreux avantages<sup>[26]</sup> :

- Sa croissance est auto-limitée donc facilement contrôlable.
- Son inertie chimique le rend difficilement oxydable et insensible à la gravure.
- Du fait de sa structure dense, il est une véritable barrière de diffusion et empêche toute pénétration d'impuretés venant du substrat (dopant) et se dirigeant vers le métal ou inversement.
- Sa constante diélectrique  $\epsilon_r$  est élevée (7,5).

Les couches de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont déposées par trois méthodes<sup>[22]</sup>:

- *CVD (Chemical Vapor Deposition)* par la réaction silane-ammoniac à 900°C-1000° C.
- *PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)*.
- Pulvérisation réactive de silicium dans une atmosphère de diazote ( $\text{N}_2$ ) .

### 1.2.2.3 Monocouche organique auto-assemblée (SAM)

Dans un futur proche, nous utiliserons peut être comme isolant de grille dans les transistors une monocouche organique auto-assemblée (*SAM*). Certains composés organiques ont la particularité d'une part d'être de très bons isolants et d'autre part de s'auto-organiser. Par exemple des molécules de n-alkyltrichlorosilane ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{SiCl}_3$ ) dissoutes dans un solvant organique vont réagir avec un substrat solide (*wafers* de Si) contenant des groupements hydroxydes pour former une monocouche dense et ordonnée d'épaisseur 1,9 nm pour un n égal à 12. *D. Vuillaume*<sup>[27]</sup> et ses collaborateurs observent sur ces couches des densités de courant de fuite de  $10^{-11}$ - $10^{-12}$  A/m<sup>2</sup>. Ces valeurs sont  $10^4$ - $10^5$  fois plus faibles que pour le  $\text{SiO}_2$  ou les oxynitrides à épaisseur équivalente.



## 1.3 Croissance $\text{CaF}_2/\text{Si}$ et $\text{Si}/\text{CaF}_2$ : Etat de l'art

### 1.3.1 Rappels sur les modes de croissances

Lorsqu'un matériau **A** croît sur un matériau **B**, la croissance de **A** peut revêtir trois différents modes :

- Mode *Franck van der Merwe (FVDM)* correspondant à une croissance bidimensionnelle ou couche par couche.
- Mode *Volmer-Weber (VW)* correspondant à une croissance tridimensionnelle avec formation d'îlots 3D.
- Mode *Stranski-Krastanov (SK)* correspondant à une croissance couche par couche pour les premiers plans atomiques et finissant par une croissance tridimensionnelle.

La figure I.3.a schématise ces trois modes de croissance.

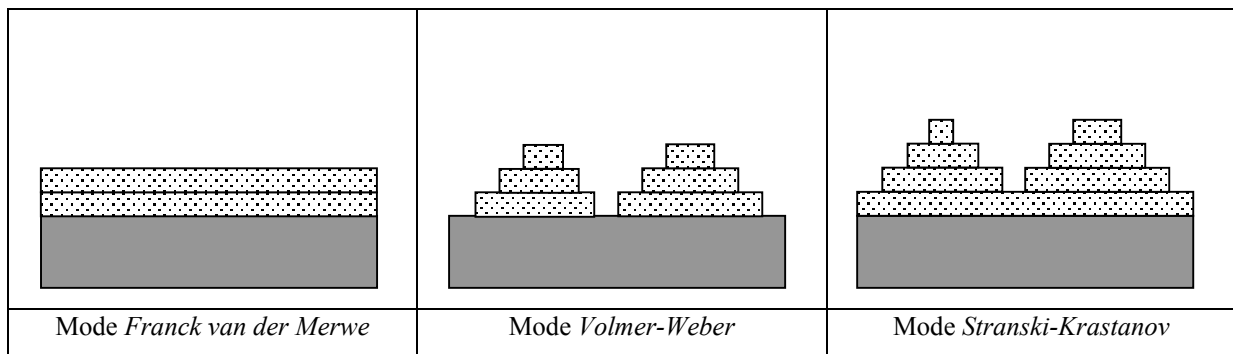


Figure I.3.a : Représentation schématique des trois modes de croissance

### 1.3.2 Croissance du $\text{CaF}_2$ sur du Si

La croissance du  $\text{CaF}_2$  sur le Si a été très largement étudiée, il existe une vaste littérature sur ce sujet que nous allons essayer de résumer. On a tenté d'épitaxier le  $\text{CaF}_2$  sur différentes orientations cristallines du Si. Le résultat le plus intéressant a été obtenu sur une surface Si(111) qui présente une croissance *FVDM*. A l'inverse sur une surface (100) le film présente un aspect très rugueux et quelque peu colonnaire<sup>[28]</sup>. Par ailleurs notons que pour une surface orientée dans la direction (110), il apparaît une forme en « toit d'usine » avec des arêtes marquées<sup>[29]</sup>.

Ces différences de morphologies sont régies par les énergies de surface des diverses orientations des substrats. La croissance du film tend toujours à minimiser l'énergie de surface ce qui signifie que le  $\text{CaF}_2$  va croître de manière à montrer la surface possédant la plus petite énergie libre. La surface de plus basse énergie libre du  $\text{CaF}_2$  est notée (111) (perpendiculaire à la direction  $\langle 111 \rangle$ ). Sa valeur,  $\sigma_{\text{CaF}_2(111)} = 450 \cdot 10^{-3}$  à  $550 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$  est

considérablement plus faible que pour la face (110) :  $\sigma_{\text{CaF}_2(110)} = (750-1000) \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ . En d'autres termes le  $\text{CaF}_2$  a tendance à former des surfaces de type (111) et par conséquent nous n'obtenons pas de croissance couche par couche sur des surfaces orientées (110) et (100).

Pour obtenir une croissance bidimensionnelle, il faut se mettre dans les conditions de *Franck van der Merwe* :  $\sigma_{\text{CaF}_2} + \sigma_i + \sigma_e < \sigma_{\text{Si}}$  ( $\text{J/m}^2$ ), avec  $\sigma_{\text{Si}}$  énergie libre de surface du Si(111) égale à  $750$  à  $850 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ ,  $\sigma_i$  énergie de l'interface du système  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  et  $\sigma_e$  l'énergie élastique (négligeable à cause de la faible différence de paramètre de maille entre Si et  $\text{CaF}_2$ ). En négligeant  $\sigma_i$  et  $\sigma_e$  nous remplissons bien ces conditions dans le cas d'une orientation (111). Les mêmes considérations expliquent la croissance *VW* de  $\text{CaF}_2$  sur une surface de Si(100) et de Si(110). Notons que tout ce que nous venons de mentionner n'est valable qu'à une température de croissance suffisamment importante ( $700-1050^\circ\text{C}$ ) pour permettre la diffusion des atomes vers des sites épitaxiaux.

De nombreux auteurs ont étudié l'épitaxie du  $\text{CaF}_2$  sur du Si(111) en fonction de la température, il en ressort qu'à haute température ( $600^\circ\text{C}-950^\circ\text{C}$ ) le  $\text{CaF}_2$  s'épitaxie sous forme de couches planes de bonne qualité cristalline<sup>[30]</sup> comparables à celles d'un cristal de bonne qualité. *C.-C. Cho* et ses collaborateurs<sup>[31]</sup> et <sup>[32]</sup> observent par diffraction de rayons X des couches de  $\text{CaF}_2$  de  $100 \text{ nm}$  d'épaisseur déposées à différentes températures. La température de croissance de  $700^\circ\text{C}$  correspond à la meilleure qualité cristalline. En effet, la largeur à mi-hauteur du pic diffracté est de  $1520 \text{ arsec}$  qui est la plus faible valeur reportée dans toute la littérature.

Des travaux plus récents<sup>[33]</sup> ont concerné les premiers stades de croissance du  $\text{CaF}_2$  sur des substrats de Si(111). Ces recherches ont montré que jusqu'à une épaisseur de  $2 \text{ nm}$  la croissance était pseudomorphique. Cependant, dépassée cette dimension critique, l'énergie élastique (due à la déformation) emmagasinée est libérée sous forme de dislocations vis. Ce type de défauts est bien connu pour être un lieu de formation d'îlots pyramidaux à base triangulaire. Au delà de  $50 \text{ nm}$  d'épaisseur ces pyramides vont coalescer en formant une couche hautement contrainte qui relaxera partiellement en formant des lignes de glissements (*slip lines*) parallèles aux trois directions  $\langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ . Notons toutefois que les expériences sont faites à une température de substrat de  $550^\circ\text{C}$  et des flux de  $\text{CaF}_2$  de l'ordre de  $0,05$  à  $0,08 \text{ nm/s}$ . Comme nous allons le voir par la suite les conditions de croissance : température du substrat et flux de  $\text{CaF}_2$ , modifient sensiblement les morphologies des dépôts.

Des études plus approfondies sur l'interface  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  ont été accomplies pour la première fois en 1988 par *R.M. Tromp et M.C. Reuter*, elles ont montré par MEIS (*Medium Energy Ion Scattering*) qu'à haute température la première monocouche de  $\text{CaF}_2$  se décompose en perdant un atome de fluor par molécule. Ils s'aperçoivent aussi que les liaisons formant l'interface  $\text{Si}/\text{CaF}_2$  sont exclusivement des liaisons Si-Ca. Nous verrons dans le quatrième chapitre les différences du point de vue des mesures électriques de ces deux types d'interfaces.

En 1988 *K Nath*<sup>[34]</sup> mentionne pour la première fois l'existence de deux orientations cristallines possibles de la couche de  $\text{CaF}_2$  déposée sur du  $\text{Si}(111)$ . Il nomme ces interfaces type A et type B. L'interface type A correspond à une même orientation cristalline entre le substrat de Si et le film déposé de  $\text{CaF}_2$ . Dans le type B, le film de  $\text{CaF}_2$  est maclé, c'est à dire que son orientation cristalline a subi une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe  $\langle 111 \rangle$  du substrat. *N.S. Sokolov*<sup>[35]</sup> et <sup>[36]</sup> observe que la température de croissance critique entre ces deux types d'interfaces est de l'ordre de  $300^\circ\text{C}$ . Au dessus, l'interface type B est prépondérante et en dessous c'est l'interface type A qui est majoritaire. Les deux types d'interface  $\text{Si}/\text{CaF}_2$  sont représentées sur la figure I.3.b.

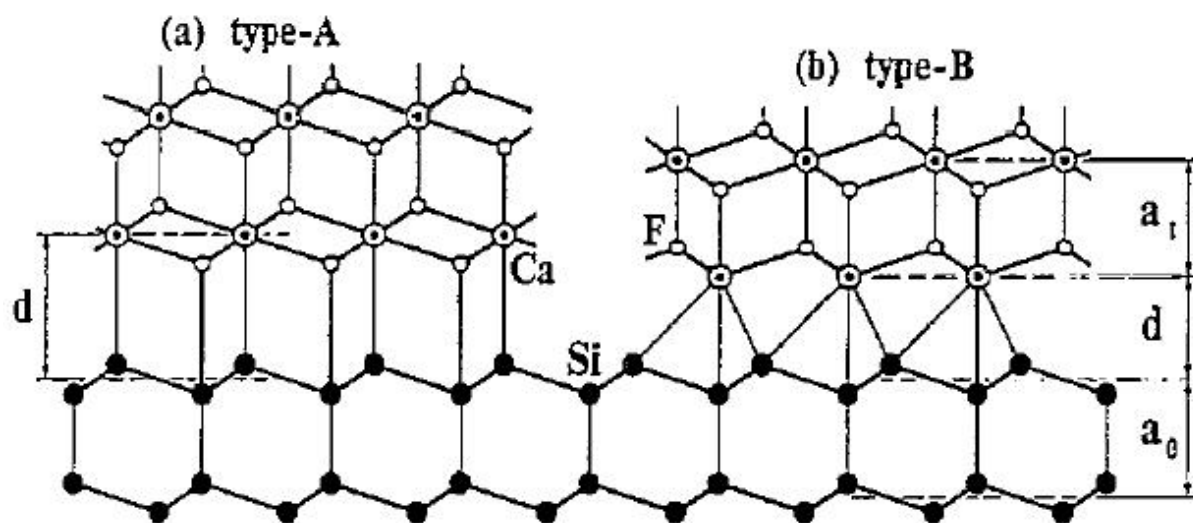


Figure I.3.b : Représentation schématique des deux types d'interface  $\text{Si}/\text{CaF}_2$

D'après l'article de *N. Mattoso*<sup>[37]</sup>, si on recuit avec une lampe halogène à  $1100^\circ\text{C}$  pendant une minute une couche de  $\text{CaF}_2$  epitaxiée sur du  $\text{Si}(111)$  présentant une interface de type A, le résultat après le recuit sera toujours une interface de type B. En effet lors d'un recuit l'énergie apportée est suffisante pour qu'à l'interface  $\text{Si}/\text{CaF}_2$  la monocouche de fluor subisse une désorption. Une fois les liaisons entre les atomes de Si et F brisées, le plan de Ca situé au dessus du plan de F va se lier aux atomes de Si créant un décalage d'un demi-plan cristallin.

L'avènement de la microscopie à champ proche a permis de s'intéresser plus précisément aux premiers stades de croissance du  $\text{CaF}_2$  sur du  $\text{Si}(111)$ . Dès 1995 *B.M. Kim*<sup>[38]</sup> remarque que jusqu'à deux monocouches la croissance du  $\text{CaF}_2$  sur du  $\text{Si}(111)$  se fait couche par couche. Passée cette épaisseur critique à une température supérieure à  $500^\circ\text{C}$ , la croissance du  $\text{CaF}_2$  s'effectue par coalescence d'îlots 2D de forme triangulaire, cette croissance est de type *S.K.* Pour des températures inférieures à  $500^\circ\text{C}$  la croissance est de type *V.W.*

*A. Klust*<sup>[39]</sup> et <sup>[40]</sup> et ses collaborateurs ont mis en évidence, par microscopie à force atomique, la présence de trous dans une couche de  $\text{CaF}_2$  d'environ 1 nm d'épaisseur déposée à  $350^\circ\text{C}$ . Dès que la température de croissance dépasse  $650^\circ\text{C}$  ils obtiennent une couche uniforme. Ils observent qu'à  $650^\circ\text{C}$  il se forme une couche de  $\text{CaF}$  à l'interface avec le  $\text{Si}(111)$ , avec des fortes liaisons  $\text{Ca-Si}$ . Plus récemment, *Y. Horio et al*<sup>[41]</sup> ont observé trois types de croissance suivant la température  $T_S$ :

- $T_S < 100^\circ\text{C}$  → croissance tridimensionnelle (3D ou *VW*).
- $T_S = 100^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$  → croissance couche par couche (*FVDM*)
- $T_S > 550^\circ\text{C}$  → croissance en bord de marche (*Step-flow*).

L'article de *C.R. Wang*<sup>[42]</sup> mentionne l'existence d'îlots bidimensionnels en forme de triangle équilatéral avec les sommets orientés dans les directions  $\langle -1 -1 2 \rangle$ . Ces îlots d'une hauteur correspondant à une tri-couche de  $\text{CaF}_2$  nous indiquent la présence d'une interface de type B.

Tout au long de ce paragraphe, il s'est avéré que la croissance du  $\text{CaF}_2$  sur du  $\text{Si}(111)$  dépend fortement des conditions expérimentales, en particulier de la température du substrat et du flux de  $\text{CaF}_2$ . Nos conditions expérimentales seront explicitées dans le troisième chapitre.

### 1.3.3 Croissance du Si sur du $\text{CaF}_2$

Si la croissance du  $\text{CaF}_2$  sur des substrats de  $\text{Si}(111)$  est bien connue pour être en général une croissance bidimensionnelle, celle du Si sur du  $\text{CaF}_2(111)$  est malheureusement tridimensionnelle<sup>[43]</sup>et<sup>[44]</sup>. En effet, en reprenant les conditions de *FVDM* énoncé dans le paragraphe précédent et les énergies de surface du  $\text{Si}(111)$  et du  $\text{CaF}_2(111)$ , la thermodynamique prédit une croissance tridimensionnelle.

Dans le cadre d'une étude d'hétérostructures ou de nanostructures, l'épitaxie à haute température du Si sur le  $\text{CaF}_2$  est impossible, il faudra adopter une procédure de dépôt plus

évoluée. Par exemple on emploiera la technique d'épitaxie en phase solide qui consiste à déposer une couche de Si de l'ordre de 4 nm à basse température puis de recuire sous vide l'ensemble avant de continuer le dépôt de Si<sup>[45]</sup>. Cette procédure est malheureusement trop longue et l'épaisseur de Si pré-déposée est trop grande (4 nm) pour la réalisation des hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub> à vocation optique. Comme nous le verrons dans les chapitres suivants on optera pour une croissance à température ambiante pour l'élaboration de ces hétérostructures.

## 1.4 Présentation générale du sujet

Ce travail fait suite à deux thèses soutenues en 1996 et en 1999 par *L.V*<sup>[21]</sup> et *S.M*<sup>[22]</sup>. La première thèse portait sur les propriétés morphologiques et optiques de multipuits de Si/CaF<sub>2</sub> élaborés à température ambiante. Dans sa thèse *L.V* a optimisé l'élaboration des multicouches Si/CaF<sub>2</sub> avec des épaisseurs de Si et de CaF<sub>2</sub> comprises entre une monocouche et 5 nm. Ces échantillons élaborés à température ambiante présentent un fort caractère nanocristallin ou polycristallin. Les mesures de photoluminescence ont montré un confinement quantique des porteurs du silicium, qui a été simulé à partir d'un modèle de liaisons fortes utilisant des nanostructures de silicium.

Dans la deuxième thèse, *S.M.* a poursuivi l'investigation des propriétés d'émission en procédant à des recuits thermiques et en comparant les couches recuites et brutes de croissance. Enfin il s'est intéressé aux propriétés électriques de ces structures dans le cadre d'un projet européen (dénommé *SMILE*) pour la réalisation d'une diode électroluminescente à base de multicouches Si/CaF<sub>2</sub>.

Le but du travail présenté dans cette thèse est de comprendre les mécanismes de transport électrique en les étudiant dans des structures plus simples que les multipuits. En effet, ces derniers se sont avérés très complexes à caractériser électriquement. Nous étudierons des structures allant d'une seule couche de CaF<sub>2</sub> à plusieurs périodes de Si/CaF<sub>2</sub>. Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons les mesures du courant en fonction de la tension (I-V) et de la capacité en fonction de la tension (C-V). Dans un deuxième temps nous nous intéresserons à des systèmes appelés microcavités constitués de deux miroirs de Bragg encadrant une zone active en l'occurrence nos multicouches Si/CaF<sub>2</sub>. Ces structures comme nous allons le voir dans le cinquième chapitre ont la particularité de ne laisser se propager que les photons dont la longueur d'onde est située dans une bande bien délimitée.

---

### **Bibliographie du chapitre 1**

- [1] PW Tasker, J. Phys. C, vol. 12, p. 4977 (1979).
- [2] R.A Street, Luminescence and recombination in hydrogenated amorphous silicon, Advances in Physics, Vol.30, n°5, p.593-676 (1981).
- [3] D.E. Polk et D.S. Boudreaux, Phys.Rev.Lett., Vol.31 (1973).
- [4] D.J. Lockwood et al., Quantum confined luminescence in Si/SiO<sub>2</sub> superlattices, Phys. Rev. B, Vol.76, n°3 p.539-541 (1996).
- [5] L.T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, Appl. Phys. Lett. Vol. n° 57 p.1046-1048 (1990).
- [6] G.G. Qin et al., Experimental evidence for luminescence from silicon oxide layer in oxidized porous silicon, Phys. Rev. B Vol. 54, n°4, p. 2548-2555 (1996).
- [7] J.M. Perez et al., Direct evidence for the amorphous silicon phase in visible photoluminescent porous silicon, Appl. Phys. Lett. 61 (5) p.563-565 (1992).
- [8] S.M. Prokes en al. SiH<sub>x</sub> excitation: An alternate mechanism for porous Si photoluminescence, Phys. Rev. B, Vol. 45, n°23, p. 13788-13791 (1992).
- [9] M.S. Brandt et al., Electronic transport in crystalline siloxene, Solid State Communications, Vol.102, n°5, p.365-368 (1997).
- [10] D.J. Dimaria, J. Appl. Phys. Vol.56 p.401 (1984).
- [11] T. Shimizu-Iwayama et al., Visible photoluminescence from silicon nanocrystals formed in silicon dioxide by ion implantation and thermal processing, Thin solid films, 276, p.104-107 (1996) .
- [12] T. Shimizu-Iwayama et al., Excess Si concentration dependence of the photoluminescence of Si nanoclusters in SiO<sub>2</sub> fabricated by ion implantation, Journal of Luminescence, 80, p.235-239 (1999).
- [13] P. Mutti et al., Photoluminescence studies of light emission from silicon implanted and annealed SiO<sub>2</sub> layers, Thin Solid Films, 276, p.88-91 (1996).
- [14] H. Rinnert et al., Structure and optical properties of amorphous SiO<sub>x</sub> thin films prepared by co-evaporation of Si and SiO, Mat. Sc. Eng., Vol. B69-70, p. 484-488 (2000).
- [15] V.A. Gritsenko et al., Silicon dots/clusters in silicon nitride : photoluminescence and electron spin resonance, Thin Solid Films, 353, p.20-24 (1999).
- [16] Y. Kanemitsu et al., Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres : Excitons confinement on a spherical shell, Phys. Rev. B, Vol.48, n°7, p.4883-4886 (1993).
- [17] Y. Kanemitsu et al., Photoluminescence mechanism in surface-oxidized silicon nanocrystals, Phys. Rev. B, Vol.55, n°12, p.R7375-R7378 (1997).
- [18] F. Bassani et al., Fabrication and optical properties of Si/CaF<sub>2</sub> (111) multi-quantum wells, J. Appl. Phys. 79(8), p.4066-4071 (1996).
- [19] F. Bassani et al., MBE Growth of Si/CaF<sub>2</sub> Nanostructures :Photoluminescence and Absorption Properties, Phys. Stat. Sol. (a) 165, 49, p.49-55 (1998).
- [20] F. Bassani et al., Improvement in the luminescence properties of Si/CaF<sub>2</sub> nanostructures, Mat. Sc. Eng. B, B69-70, p.340-344 (2000).

- 
- [21] L. Vervoort, Thèse de doctorat de l'université d'Aix-Marseille 2, Elaboration et propriétés de photoluminescence de multi-puits quantiques Si/CaF<sub>2</sub>, (1996).
- [22] S. Ménard, Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier, Propriétés optiques et électriques des nanostructures de Si/CaF<sub>2</sub>, (1999).
- [23] M. Watanabe, Light emission Si nanocrystals embedded in CaF<sub>2</sub> epilayers on Si(111):Effect of rapid thermal annealing, Journal of Luminescence, vol.80, p.253-256 (1999).
- [24] A.Richardt et AM. Durand, Le vide - Les couches minces - Les couches dures, Ed. IN FINE.
- [25] S.M. Sze, Physics of semiconductor devices, 2<sup>nd</sup> edition, New-York, Wiley Intersciences Publications, Chap.7 p.406 (1981).
- [26] N. Pic, Thèse de doctorat de l'université d'Aix-Marseille 2, Etude des propriétés électriques de films ultraminces d'oxy-nitride de silicium de composition variable par greffage de monocouches organiques super-isolantes, (2000).
- [27] D. Vuillaume et al., Organic insulating films of nanometer thickness, Appl. Phys. Lett. 69 (11) p.1646-1648 (1996).
- [28] L.J. Schowalker et al., Heteroepitaxy of calcium fluoride on Si(100), (111) and (110) silicon surfaces, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 37, p.151-156 (1985).
- [29] F. Bassani et al., Molecular beam epitaxial growth of low dimensional silicon structures embedded in CaF<sub>2</sub>, Thin Solid Films, 297, p.179-182 (1997).
- [30] H. Ishiwara et T. Asano, Silicon/insulator heteroepitaxy structures formed by vacuum deposition of CaF<sub>2</sub> and Si, Appl. Phys. Lett. Vol. 40(1) p.66-68 (1982).
- [31] C.-C. Cho et al., Electrical properties of low-temperature-grown CaF<sub>2</sub> on Si(111), Appl. Phys. Lett. Vol. 60(3), p.338-340 (1992).
- [32] C.-C. Cho et al., Epitaxial relations and electrical properties of low-temperature-grown CaF<sub>2</sub> on Si(111), J. Vac. Technol. A Vol. 10(4) p.769-774 (1992).
- [33] V. Mathet et al., Journal of Crystal Growth, Growth mode characterisation of CaF<sub>2</sub> grown on vicinal Si(111) substrates by molecular beam epitaxy, 148, p.133-139 (1995).
- [34] K. Nath et al., Bonding at the CaF<sub>2</sub>/Si(111) interface from tight-binding clusters and band theory, Phys. Rev. B, Vol. 38, n°12 (1988).
- [35] N.S. Sokolov et al., Structural transformations at CaF<sub>2</sub>/Si(111) interfaces, Appl. Surf. Sc. Vol. 104/105, p.402-408 (1996).
- [36] N.S. Sokolov et al., High quality CaF<sub>2</sub> layers on Si(111) with type-A epitaxial relation at the interface, J. Crys. Gr. Vol. 169 p.40-50 (1996).
- [37] N. Mattoso et al., Structural change and heteroepitaxy induced by rapid thermal annealing of CaF<sub>2</sub> films on Si(111), J. Vac. Technol. A, Vol. 16(4), p.2437-2441 (1998).
- [38] B.M. Kim et al., Molecular beam epitaxial growth of thin CaF<sub>2</sub> films on vicinal Si(111) surfaces, Appl. Surf. Sc. Vol. 104/105, p.409-416 (1995).
- [39] A. Klust et al., Growth of CaF<sub>2</sub> on Si(111): Imaging of the CaF interface by friction force microscopy, Appl. Phys. Lett. Vol.73, n°14, p.1967-1969 (1998).

---

[40] A. Klust et al., Growth kinetics of CaF<sub>2</sub>/Si(111) for a two-steps deposition, Phys. Rev. B, Vol. 62, n°3 p.2158-2162 (1999).

[41] Y. Horio et al., Observation of triangular terraces and triangular craters of CaF<sub>2</sub> film on Si(111) substrate, Appl. Surf. Sc. Vol. 190, p.80-87 (2002).

[42] C.R. Wang et al., Epitaxy of atomically flat CaF<sub>2</sub> films on Si(111) substrates, à paraître dans Thin Solid Films (2002).

[43] H. Ishiwara et T. Asano, Silicon/insulator heteroepitaxial structures formed by vacuum deposition of CaF<sub>2</sub> and Si, Appl. Phys. Lett. Vol. 40(1) (1982).

[44] R.W. Fathauer et al., Heteroepitaxy of semiconductor-on-insulator structures:Si and Ge on CaF<sub>2</sub>/Si(111), J. Appl. Phys. Vol. 60(11), p.3886-3894 (1986)

[45] T. Asano et H. Ishiwara, Epitaxial growth of Si films on CaF<sub>2</sub> structures with thin Si layers predeposited at room temperature,J. Appl. Phys. Vol. 55(10), p.3566-3570 (1984).



## Chapitre 2 : Techniques expérimentales

### 2.1 Introduction

Ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales employées dans l'élaboration et la caractérisation de nos échantillons. Tous les instruments exposés dans ce chapitre sont disponibles dans notre laboratoire, le CRMC2. Ce sont dans l'ensemble des techniques de pointe permettant un contrôle extrêmement précis tant dans la caractérisation que dans l'analyse.

Dans un premier temps nous décrirons les techniques utilisées pour l'élaboration des échantillons, et nous définirons l'épitaxie par jets moléculaires. Ensuite nous expliquerons les différentes techniques employées dans la caractérisation structurale et chimique de nos structures.

Le but de ce chapitre est de rappeler brièvement les techniques expérimentales utilisées. Nous ne rentrerons pas dans les détails car ces techniques ont été maintes fois expliquées dans de nombreux ouvrages.

### 2.2 Techniques d'élaboration des échantillons

#### 2.2.1 L'épitaxie par jets moléculaires

##### 2.2.1.1 Principe général

L'épitaxie par jet moléculaire (EJM) (« *molecular beam epitaxy* » (*MBE*) en anglais) est très utilisée dans la recherche en micro-électronique. Elle sert à l'obtention de couches épitaxiales (semi-conducteurs, isolants et métaux) par interaction d'un flux d'atomes ou de molécules avec la surface de l'échantillon (substrat). L'EJM consiste à évaporer ou à sublimer dans un bâti sous ultra-vide des atomes ou des molécules de matériaux sources placés dans des cellules d'effusion dites cellules de *Knudsen* ou dans des évaporateurs par canon électronique. Cette technique permet un contrôle de l'épaisseur à la monocouche près. En effet, les faibles flux utilisés (0,01 à 0,3 nm/s) permettent une migration des atomes ou des molécules évaporés vers les sites cristallins. Les paramètres importants régissant la croissance sont les flux  $\Phi$  (variant avec la température de la source) et la température du substrat  $T_S$ . Par conséquent nous pouvons en choisissant les bons paramètres, obtenir des surfaces parfaitement planes. De plus un système de caches devant les sources d'évaporation permet d'initier ou d'interrompre rapidement la croissance, ce qui permet d'obtenir des variations de composition et de dopage abruptes à l'échelle atomique.

## A-PDF MERGER DEMO

Avec un environnement sous ultra-vide, l'EJM contrairement à l'ensemble des autres techniques d'élaboration permet l'utilisation de moyens de caractérisation *in-situ* pendant que s'effectue la croissance. Les plus utilisées sont les méthodes de caractérisation qui emploient comme sonde des électrons ; la diffraction d'électrons rapides (*RHEED*) ou encore la spectroscopie d'électrons Auger (*AES*).

Un excellent ouvrage traite cette partie avec beaucoup de détails, c'est l'œuvre d'*Herman et Sitter*<sup>[1]</sup>.

### 2.2.1.2 Description du bâti d'EJM utilisé

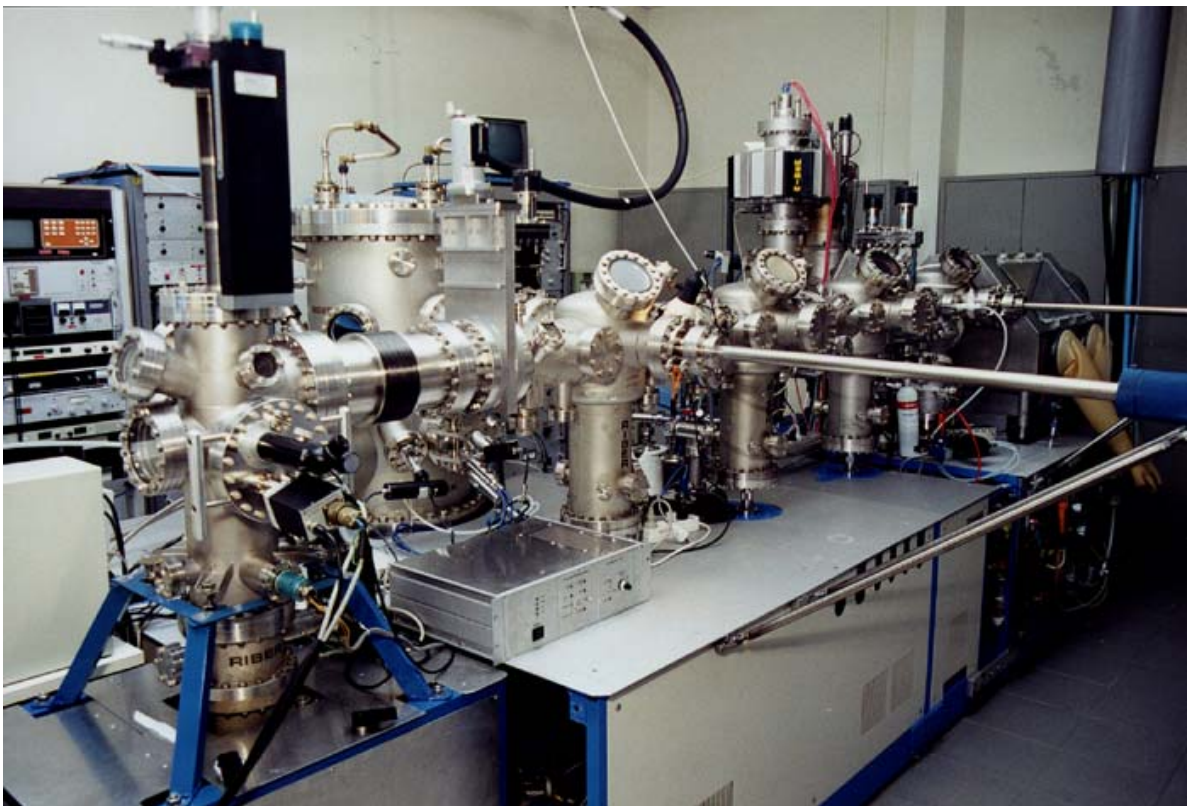


Figure II.2.a : Photographie du bâti d'EJM

Le bâti de croissance sous ultra-vide (*SIVA 32 de RIBER* : figure II.2.a) utilisé pour l'élaboration des échantillons est décrit schématiquement sur la figure II.2.b il se décompose en six éléments distincts et indépendants. En effet chaque partie sous vide possède son propre système de pompage. De plus des vannes hermétiques permettent d'isoler chaque compartiment. Les pressions sont mesurées à l'aide de jauges à ionisation de type *Bayard-Alpert*. Un système de chariot se déplaçant sur rails, associé à des cannes de transfert, rend possible la circulation des échantillons dans l'ensemble des chambres du bâti.

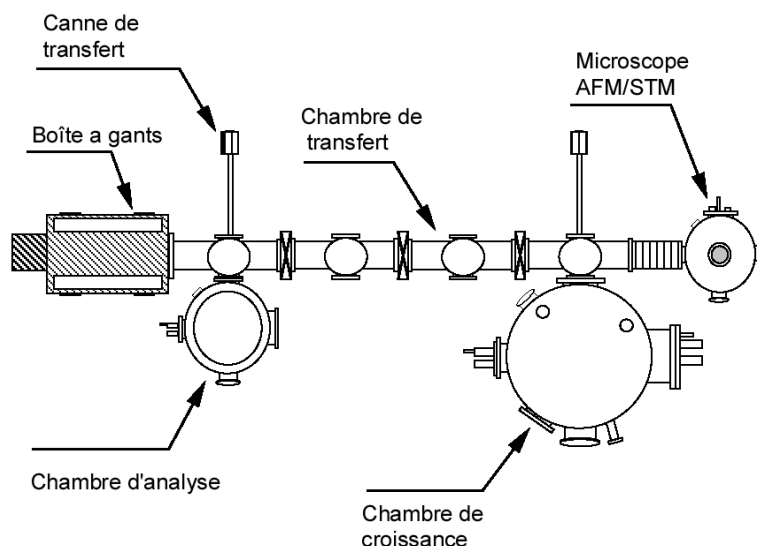
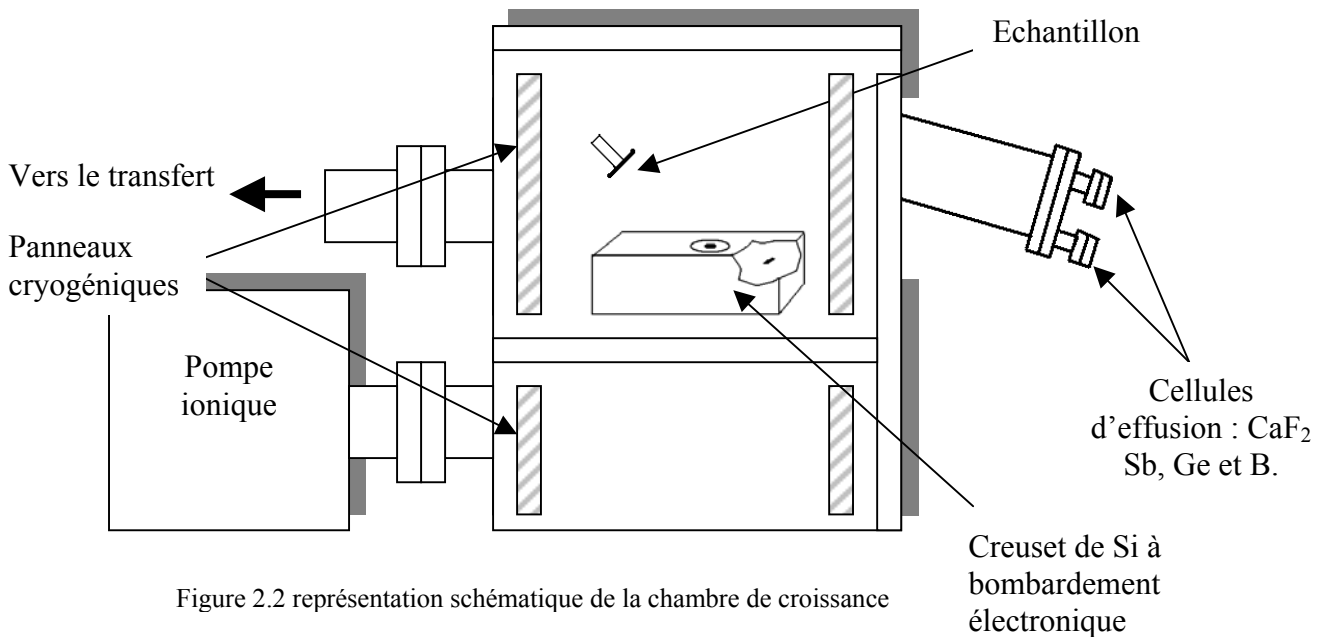


Figure II.2.b : représentation schématique du bâti d'épitaxie par jets moléculaires

La première partie du bâti, appelée **boîte à gants** est sous pression atmosphérique. Cette enceinte est soumise à un balayage constant de diazote ( $N_2$ ) sec. Elle rend possible à la fois l'introduction des échantillons et leur stockage.

Ensuite vient le **sas d'introduction** sous vide des échantillons qui permet une introduction rapide des échantillons sans altérer le vide des autres modules du bâti. En effet son petit volume permet d'atteindre rapidement (en moins d'une heure) avec une pompe turbo-moléculaire relayée par une pompe ionique un vide de l'ordre de  $10^{-8}$  mbar. Maintenant, si nous continuons le parcours de l'échantillon dans le bâti, la troisième partie rencontrée est la **chambre de transfert**. Cette partie, constamment sous un vide de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar, sert de zone tampon pour les échantillons vers les trois autres chambres sous ultra-vide consacrées respectivement à la croissance, à l'analyse et à un microscope à champ proche (*AFM/STM*). **La chambre d'analyse**, sous un vide permanent de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar est équipée en spectroscopie d'électrons *Auger*, en diffraction d'électrons lents (*LEED*) et d'un évaporateur par bombardement électronique pour le dépôt de métaux. **La chambre de croissance ou d'épitaxie** « *SIVA* » décrite sur la figure II.2.c est la partie la plus importante. En effet, c'est ici que sont fabriquées les couches actives. La propreté des dépôts est directement liée à la pression dans l'enceinte, c'est pour cette raison que cette partie est constamment sous un vide de l'ordre de  $10^{-11}$  mbar. A cette pression, il faut quelques dizaines d'heures pour déposer une monocouche d'impuretés. Pour améliorer le vide lors des dépôts, cette enceinte est équipée de panneaux cryogéniques refroidis à l'azote liquide qui piègent les molécules encore présentes ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ). Elle comporte un évaporateur par canon à électrons. Les électrons émis et accélérés par ce canon (10 keV et 0,2 A) vont interagir avec une charge de silicium ( $40\text{ cm}^3$ ) contenue dans un creuset de cuivre refroidi à l'eau. La charge de silicium bombardée en son

centre va à son tour émettre un flux d'atomes de silicium. Cette enceinte contient aussi plusieurs cellules de *Knüdsen* équipées de creuset en nitrure de bore pyrolitique (PBN). *SIVA* possède trois cellules : une cellule de fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ), une de germanium (Ge), et une d'antimoine (Sb). Ces trois cellules offrent de nombreuses possibilités, entre autre de pouvoir doper certaines couches de silicium en faisant par exemple de la co-évaporation. La chambre de croissance est aussi équipée d'un canon à électrons permettant de faire de la diffraction d'électrons en incidence rasante (*RHEED*) technique qui nous renseigne sur les reconstructions et la planéité des surfaces qui peuvent apparaître au cours de la croissance.



### 2.2.2 L'évaporateur d'aluminium

La métallisation de nos échantillons s'effectue dans une enceinte séparée « *home made* » de petit volume évacuée par une pompe turbo-moléculaire. Pour évaporer l'aluminium, nous utilisons une cellule de *Knüdsen* située en partie basse de la chambre. Cette cellule est composée d'un creuset en alumine où est entreposé l'aluminium et d'une résistance de chauffage en tantale (Ta) enroulée autour du creuset. Des écrans en molybdène (Mo) ont été disposés autour du creuset pour atténuer le rayonnement et concentrer l'énergie calorifique. La résistance de chauffage est alimentée par un générateur de tension continue délivrant une puissance nominale de l'ordre de 250 Watts. L'échantillon recouvert d'un masque métallique percé de trous de différents diamètres est fixé en partie haute de l'enceinte par des ressorts. Avec ces masques en molybdène, nous avons réussi à réaliser des plots d'aluminium de forme cylindrique avec différents diamètres compris entre 150 et 800  $\mu\text{m}$ . Un système de cache situé entre la cellule et l'échantillon permet de commencer et d'interrompre rapidement le dépôt.

Pour contrôler l'épaisseur d'aluminium ainsi déposée, on utilise un mesureur à quartz. Le principe en est simple. Le quartz est monté dans un circuit oscillateur dont on mesure la fréquence. Toute variation de la masse de quartz donc de l'épaisseur déposée se traduit par une diminution de la fréquence qui est y proportionnelle.

## **2.3 Techniques de caractérisation structurale et chimique**

Au cours de ce travail nous avons utilisé différentes méthodes de caractérisation structurale : la microscopie à force atomique, et la microscopie électronique à transmission, ainsi qu'une technique de caractérisation chimique la spectroscopie d'électrons *Auger* en mode « profil ». Cette partie présente brièvement ces techniques de caractérisation.

### **2.3.1 La microscopie à force atomique (AFM)**

#### **2.3.1.1 Principe de la microscopie atomique**

Inventé en 1986 par *Binnig, Quate et Albrecht*<sup>[2]</sup>, le microscope à force atomique appartient à la famille des microscopes à champ proche. Ce type de microscope permet une observation à l'échelle atomique de la surface. La microscopie à force atomique que nous appellerons *AFM*, permet de mesurer les forces d'interaction d'origine atomique entre la pointe et l'échantillon. Cette pointe de forme pyramidale est généralement en nitrure de silicium. Ces forces atomiques sont soit des forces de répulsions (*Pauli*, frictions) soit des forces d'attractions (*Van der Waals*) qui sont bien reproduites par le potentiel de *Lennard-Jones*. Il existe deux modes de travail en *AFM* : un mode contact dans lequel seules les forces répulsives sont mesurées et un mode non contact où là seules les forces attractives sont prises en compte. Nous décrivons le mode contact utilisé dans cette étude. Dans ce mode la pointe est toujours soumise à la même force répulsive (la distance échantillon-pointe est constante). La mesure utilise un scanner piézoélectrique qui déplace l'échantillon sous la pointe en contact avec sa surface ; la pointe soumise toujours à la même force répulsive (distance échantillon-pointe constante) va être animée de mouvements verticaux occasionnés par le relief de la surface. La pointe est solidaire d'un levier dont le déplacement est mesuré par une méthode de réflexion utilisant un laser couplé à une photodiode. On peut déterminer ainsi précisément la topographie de la surface.

### 2.3.1.2 Description du microscope à force atomique utilisé

Nous avons utilisé comme microscope à champ proche, le modèle *AutoProbe CP* de *Park Scientific instruments* permettant de travailler à l'air ambiant sous différents modes: *A.F.M* contact ou non contact et *S.T.M*. Ce microscope dispose de deux scanners permettant d'analyser des surfaces de 0 à 100\*100  $\mu\text{m}^2$ . Le traitement des données est assuré par le logiciel *PSI Proscan* qui permet de mesurer la rugosité et de visualiser la topologie. L'*AFM* en mode contact comme nous l'avons utilisé est une technique puissante et facile d'utilisation. Cette technique nous a renseignés précisément sur la qualité de la morphologie de nos surfaces. Cependant il nous faut l'information sur la qualité cristalline de nos échantillons. Pour ce faire nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission décrite ci-après.

### 2.3.2 La microscopie électronique en transmission (M.E.T)

La microscopie électronique en transmission (en anglais *T.E.M* pour *transmission electronic microscopy*) va nous permettre d'observer la structure interne de nos couches en les visualisant sur la tranche. Cet outil nous renseigne sur la rugosité des différentes interfaces, sur la nature cristalline des couches et sur les épaisseurs déposées. Cependant la préparation des échantillons est longue et difficile à réaliser. Le microscope utilisé pour ce travail est un *Jeol 2000 fx* équipé d'une pointe en hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ) émettant des électrons accélérés à 200 kV. Nous n'entreprendrons pas ici de décrire la théorie et la technique de la microscopie électronique en transmission car il existe de nombreux ouvrages les traitant en détail.

### 2.3.3 La microscopie électronique à balayage (M.E.B)

La microscopie électronique à balayage contrairement au MET ne nécessite aucune préparation pour visualiser les échantillons. Nous l'avons utilisée en complément de l'imagerie *AFM*. Le microscope utilisé ici est un *FEG (Field Emission Gun) SEM 6320 F* de *Jeol*.

Cet appareil est équipé d'une pointe à émission de champ qui délivre un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 0 et 15 keV balayant la surface de l'échantillon. Nous pouvons obtenir des images à partir des électrons secondaires ou retrodiffusés.

Nous avons utilisé cet appareil pour mesurer approximativement nos couches de Si et de  $\text{CaF}_2$ , en particulier pour les structures *Fabry-Perot*. Pour nos échantillons, nous avons utilisé une tension comprise entre 3 et 10 kV.

### 2.3.4 La diffraction d'électrons en incidence rasante (R.H.E.E.D)

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.1 la diffraction d'électrons rapides en incidence rasante que nous appellerons par la suite par ses initiales anglo-saxonnes *R.H.E.E.D* signifiant *Reflection High Energy Electron Diffraction* est une technique de caractérisation *in-situ* très puissante.

Cette méthode de caractérisation est exposée dans un grand nombre d'ouvrages<sup>[3,4,5]</sup>. Son principe repose sur la diffraction électronique de surface par réflexion qui suit la loi de *Bragg*. Un faisceau incident d'électrons vient frapper la surface de l'échantillon avec un angle très faible (inférieur à 5°). Ces électrons de haute énergie (4 à 50 keV) vont être diffractés par les plans atomiques placés parallèlement à la surface du réseau cristallin. Ainsi diffractés, ils vont frapper un écran fluorescent placé perpendiculairement à la direction du faisceau incident. En raison du très faible angle d'incidence, la profondeur d'analyse du *RHEED* est restreinte à quelques plans atomiques sous la surface. Dans ce cas, on peut assimiler le réseau réciproque à un ensemble de tiges perpendiculaires à la surface. La figure de diffraction correspond alors à l'intersection entre la sphère d'*Ewald* et les tiges du réseau réciproque. Compte tenu de la très faible courbure de la sphère d'*Ewald* (à cause des électrons de haute énergie) cette intersection correspond à des segments de droite, raies que l'on observe aisément. Ces raies sont plus marquées dans la première zone de Laue. Ces raies obtenues sont distantes de  $k^*(\lambda/a)$  où  $k$  est le facteur de proportionnalité (qui fait intervenir la distance échantillon-écran),  $a$  la distance inter-réticulaire des plans perpendiculaires au plan d'incidence et  $1/\lambda$  facteur de proportionnalité du rayon de la sphère d'*Ewald*. Les figures de diffraction observées à l'écran vont ainsi nous renseigner sur la qualité cristalline de la surface. Le rapport d'intensité entre les raies de diffraction et le fond diffus, qui est dû à la rugosité de la surface, nous renseigne sur la qualité de la surface étudiée. Dans le cas de structures amorphes, l'absence d'ordre à grande distance, se résume par un fond diffus et l'absence de raies de diffraction, quel que soit l'angle d'étude. En revanche, l'observation de raies de diffraction traduira l'existence d'un ordre à longue distance. Cette technique va nous permettre de déterminer les modes de croissance : bidimensionnels (couche par couche) ou tridimensionnel (îlots). Dans le cas d'une surface cristalline plane, les raies apparaissent d'autant plus fines et intenses que la qualité cristalline est meilleure. Pour une surface rugueuse le diagramme présente des tâches ponctuelles. Si la surface est amorphe, on obtient un demi-halo diffus, et pour un polycristal des anneaux (éventuellement texturés) (diagramme de poudre de *Debye-Scherrer*) apparaissent.

Le *RHEED* est très pratique pour contrôler la propreté de l'échantillon avant le dépôt, qui est obtenue par un recuit à haute température. Le *RHEED* permet ainsi de suivre en simultanément le bon déroulement du nettoyage.

Nous utilisons ici un *RHEED* de faible énergie (4 keV) correspondant plutôt à un *MEED* (*Medium Energy Electron Diffraction*)

## 2.3.5 La spectroscopie d'électrons Auger (S.E.A)

### 2.3.4.1 Principe de la spectroscopie Auger

La spectrométrie Auger, (*A.E.S.* pour *Auger electron spectroscopy*) permet une analyse chimique des éléments présents à la surface. Elle repose sur une excitation électronique entraînant l'éjection d'un électron de cœur et la formation d'un ion positif ici nommé : trou. Le processus Auger fait intervenir trois niveaux électroniques : un électron d'une orbitale externe occupée vient combler le trou de cœur initialement créé et le gain d'énergie provoque l'émission d'un électron provenant d'une troisième orbitale occupée : c'est l'électron Auger (figure II.3). L'énergie cinétique des électrons Auger est comprise entre 20 eV et 2000 eV. Chaque élément du tableau périodique possède une série de transitions Auger qui lui est propre, et peut ainsi être identifié.

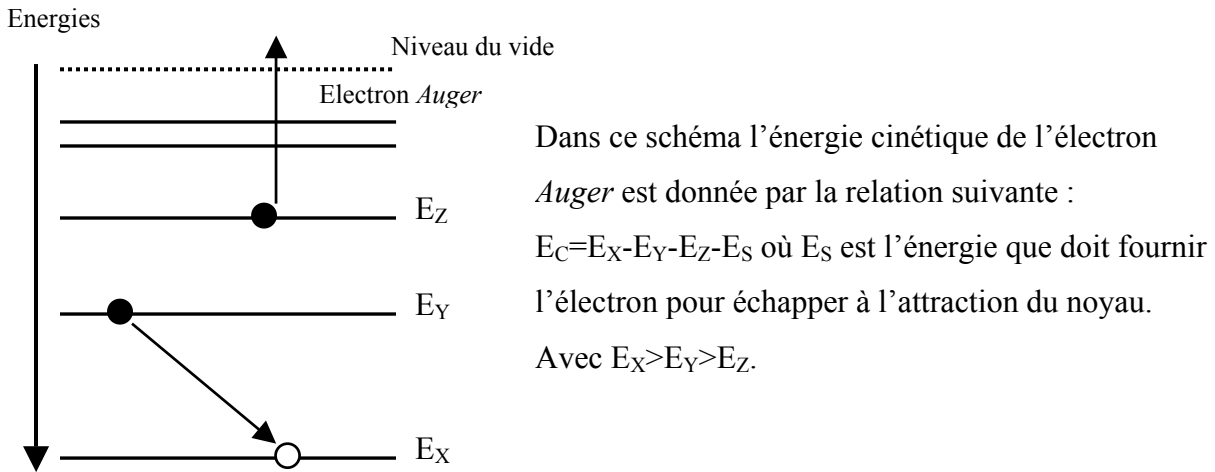


Figure II.3 : représentation schématique de l'effet Auger

### 2.3.4.2 La profilométrie d'électrons Auger

Un profil Auger consiste à utiliser un spectromètre Auger couplé à un canon ionique permettant le décapage de la surface. Les ions utilisés pour l'érosion de la surface sont produits à partir d'un gaz rare, l'argon dans notre cas. Nous utilisons comme



## A-PDF MERGER DEMO

microprofilomètre *Auger* un *nanoscan 100* de *cameca* dont les caractéristiques sont les suivantes :

- ✓ Canon à émission de champ avec un diamètre du faisceau électronique (correspondant à la dimension minimale d'analyse) inférieur à 15 nm.
- ✓ Energie primaire du faisceau d'électrons entre 1,5 et 15 keV .
- ✓ Conditions d'ultra-vide poussées ( $10^{-10}$  mbar).
- ✓ Microscope électronique à balayage intégré.
- ✓ Energie primaire du canon à ions entre 1,5 et 10 keV.

Dans notre cas l'interprétation des données n'a pas été évidente, en effet les couches déposées sont du même ordre de grandeur que la profondeur d'échappement des électrons *Auger*. Le décapage ionique peut aussi poser des problèmes, comme le re-dépôt des espèces abrasées ou encore l'implantation d'atomes de surface poussés par le bombardement ionique.

Comme nous allons le voir plus tard dans le troisième chapitre, cette technique nous a tout de même permis de vérifier la qualité de nos interfaces.

## 2.4 Conclusion

Ce chapitre a fait état des différentes techniques de caractérisation structurale et chimique utilisées au cours de ce travail. Cependant nous n'avons pas décrit les méthodes de caractérisation électrique et optique. Ces techniques seront abordées dans les chapitres suivants.

---

**Bibliographie du chapitre 2**

- <sup>[1]</sup> M.A. Herman et H. Sitter, Molecular beam epitaxy (Springer Verlag, Berlin, 1989).
- <sup>[2]</sup> G.Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, Atomic force microscope, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930-933.
- <sup>[3]</sup> E. Bauer, Techniques for the direct observations of structure and imperfections, Ed. R.F. Bunshah (Interscience, New York, 1969), Vol. II, Part. 2, page 502.
- <sup>[4]</sup> G. A. Samorjai, Treatise on solid state chemistry, Ed. N.B. Hannay (Plenum, New York, 1976), Vol. 6A, p. 1.
- <sup>[5]</sup> D.P. Woodruff et T.A. Delchar, Modern techniques of surface science, Cambridge university press, 1988.

## Chapitre 3: Elaboration et caractérisation structurale

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons, dans un premier temps décrire les différentes étapes de la fabrication des échantillons. Il est en effet important de connaître les paramètres de croissance qui agissent directement sur les propriétés des structures élaborées. Dans un deuxième temps, il est apparu primordial de s'assurer de la qualité structurale et chimique des structures élaborées avant de travailler sur ses propriétés électriques et optiques. La technique d'élaboration des échantillons et les techniques de caractérisations utilisées dans ce chapitre ont été exposées dans le chapitre précédent (chapitre 2).

### 3.2 Choix des substrats

Nous avons travaillé principalement sur des substrats de silicium monocristallin dont la surface est perpendiculaire à la direction cristallographique [111]. Ces substrats, que nous nommerons par la suite Si(111), ont un diamètre de 2 pouces (environ 5 cm) et une épaisseur de  $250 \pm 25 \mu\text{m}$ . Les substrats utilisés ici sont tous dopés de type n, ce qui correspond à introduire dans la matrice du silicium des atomes donneurs d'électrons, c'est à dire des éléments de la colonne V du tableau périodique (exemples : P, As ou Sb). Nous avons utilisé des substrats de Si(111) avec des résistivités comprises entre 0,0001 et 0,1  $\Omega\cdot\text{m}$  correspondant à des dopages moyens variant de  $3 \cdot 10^{20}$  à  $3 \cdot 10^{24}$  électrons libres par  $\text{m}^3$  à 300 K.

### 3.3 Nettoyage des substrats

Les substrats de Si(111) bruts sont recouverts à la surface par un oxyde natif ( $\text{SiO}_2$ ) ayant une épaisseur de 2 à 3 nm. Pour se débarrasser de cet oxyde, nous utilisons une méthode de nettoyage en deux étapes. La première étape « *ex-situ* » consiste en un nettoyage chimique préalablement à l'introduction de l'échantillon dans le bâti, la deuxième « *in-situ* », consiste à chauffer l'échantillon à l'intérieur de la chambre de croissance.

Le nettoyage chimique de la surface se résume à une série d'oxydations avec de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) bouillant et de désoxydations à l'acide fluorhydrique (HF). Après ces étapes d'oxydation et de désoxydation, un oxyde propre dit « chimique » d'une épaisseur d'un nanomètre va être formé en trempant l'échantillon dans une solution chauffée contenant de l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et de l'ammoniac ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Cet oxyde chimique va être attaqué et remplacé par une monocouche contenant uniquement des liaisons Si-H avec une solution

d'acide fluorhydrique (HF). Cette procédure de nettoyage résumée dans le tableau III.3.a est celle appelée méthode de *Shiraki* modifiée<sup>[1]</sup>.

Etapes	Solutions	Temps
Oxydation	HNO <sub>3</sub>	5 mn
Rinçage	H <sub>2</sub> O	3 mn
Désoxydation	HF (5%) + H <sub>2</sub> O (95%)	1 mn
Rinçage	H <sub>2</sub> O	2 mn
Oxydation	HNO <sub>3</sub>	5 mn
Rinçage	H <sub>2</sub> O	3 mn
Désoxydation	HF (5%) + H <sub>2</sub> O (95%)	1 mn
Rinçage	H <sub>2</sub> O	2 mn
Oxydation	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (16%) + NH <sub>4</sub> OH(4%) + H <sub>2</sub> O(80%)	Chauffée pendant 10 mn
Rinçage	H <sub>2</sub> O	4 mn
Hydrogénation	HF (5%) + H <sub>2</sub> O (95%)	45 s

Tableau III.3.a : procédure de nettoyage chimique employée pour les substrats de Si(111)

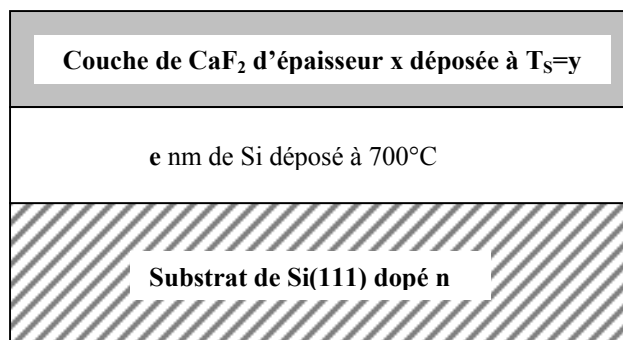
Une fois nettoyé chimiquement, l'échantillon est rapidement introduit dans le bâti pour y subir le nettoyage thermique. L'échantillon est alors porté à une température de 400° C pendant 20 minutes pour permettre une désorption de tous les hydrocarbures et les hydrogènes adsorbés à sa surface.

### 3.4 Echantillons élaborés

Au long de ce travail nous avons fait croître diverses hétérostructures constituées de Si et de CaF<sub>2</sub>. Durant leur élaboration nous avons été contraints de faire varier les paramètres de croissance. En effet, vu la grande disparité entre les échantillons élaborés, nous ne pouvions en aucun cas utiliser les mêmes paramètres de croissance. Nous pouvons distinguer deux grandes catégories d'échantillons : les structures simples formées d'une seule couche de CaF<sub>2</sub> et les structures plus complexes comme les multipuits Si/CaF<sub>2</sub> ou les microcavités. Après en avoir donné les paramètres de croissance, nous nous intéresserons à leurs propriétés structurales.

#### 3.4.1 Les structures simples constituées d'une seule couche de CaF<sub>2</sub>

Ces structures simples, sont formées d'une couche de silicium d'une épaisseur  $e$  épitaxiée à 700°C et recouverte par une couche de matériau isolant : le CaF<sub>2</sub>. La figure III.4.1.a donne un aperçu des structures élaborées. Les paramètres importants que nous avons fait varier sont l'épaisseur  $x$  de CaF<sub>2</sub>, la température  $y$  du substrat et le flux de CaF<sub>2</sub>.

Figure III.4.1.a : représentation schématique des échantillons formés d'une seule couche de CaF<sub>2</sub>

Ainsi nous avons fait varier :

- x l'épaisseur de l'isolant (CaF<sub>2</sub>) de 3 nm à 120 nm,
- y la température du substrat lors du dépôt de CaF<sub>2</sub> de 25°C à 650°C,
- le flux de CaF<sub>2</sub> (directement relié à la température de la cellule d'évaporation de CaF<sub>2</sub>) de 0,1 nm/s à 0,01 nm/s.

### 3.4.1.1 Couches minces de CaF<sub>2</sub>

Les couches minces de CaF<sub>2</sub> épitaxiées sur du Si ont été utilisées pour étudier la croissance de ce matériau sur le Si. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, les caractérisations électriques de ce type d'échantillon n'ont rien donné de satisfaisant. En fait ces couches de CaF<sub>2</sub> ultra-minces (épaisseur inférieure à 5 nm) se sont révélées être de mauvais isolants. Le tableau III.4.1.a résume les différents échantillons élaborés.

Nom de l'échantillon	Epaisseur de CaF <sub>2</sub>	Epaisseur de Si	Températures de croissance du CaF <sub>2</sub>	Flux de CaF <sub>2</sub>
372	3 nm	0 nm	650°C	0,035 nm/s
373/403	3 nm	36 nm	650°C	0,035 nm/s
377	3 nm	36 nm	2 températures	0,035 nm/s
378	3 nm	36 nm	25°C	0,035 nm/s
384	3 nm	3,6 nm	25°C	0,035 nm/s
425	10 nm	36 nm	650°C	0,035 nm/s

Tableau III.4.1.a : échantillons élaborés avec une seule couche mince de CaF<sub>2</sub>

Le film de CaF<sub>2</sub> de l'échantillon n° 377 a été élaboré en utilisant le cycle de température représenté sur la figure III.4.1.1.a. Ce cycle, défini à partir de l'article de C-C Cho<sup>[2]</sup>, permet selon l'auteur d'obtenir des couches de CaF<sub>2</sub> cristallines avec une interface de type A.

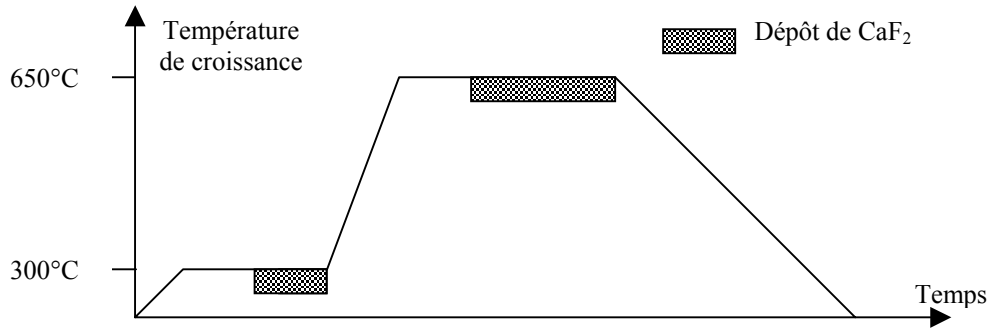


Figure III.4.1.1.a : cycle de température lors de l'élaboration de l'échantillon n°377

### 3.4.1.2 Les couches épaisses de CaF<sub>2</sub>

L'étude des couches ultra-minces ayant été infructueuse, nous nous sommes intéressés à des couches plus épaisses de CaF<sub>2</sub>. Les épaisseurs de CaF<sub>2</sub> sont alors comprises entre 5 nm et 120 nm, les substrats utilisés sont fortement dopés sans toutefois être dégénérés. Leur résistivité est comprise entre 0,0001 et 0,003 Ω.m. Le dopant de type n utilisé dans tous les cas est l'antimoine (Sb). Les paramètres de croissance sont l'épaisseur de CaF<sub>2</sub> et la température du substrat T<sub>S</sub>. Cette fois-ci le flux de CaF<sub>2</sub> est plus faible : 0,021 nm/s. Les caractéristiques des échantillons réalisés sont présentées dans le tableau III.4.1.b.

Nom de l'échantillon	Epaisseur de CaF <sub>2</sub>	Epaisseur de Si	Températures de croissance du Si et du CaF <sub>2</sub>	Flux de CaF <sub>2</sub>
426	18 nm	36 nm	650°C	0,021 nm/s
425	9 nm	36 nm	650°C	0,021 nm/s
436	72 nm	36 nm	25°C	0,021 nm/s
440	18 nm	36 nm	25°C	0,021 nm/s

Tableau III.4.1.2.b : échantillons élaborés avec une seule couche épaisse de CaF<sub>2</sub>

### 3.4.2 Les structures complexes

Les structures que nous appelons complexes sont formées de plusieurs couches de CaF<sub>2</sub> et de Si. Nous pouvons distinguer deux catégories d'échantillons : les multipuits de Si/CaF<sub>2</sub> et les microcavités comprenant des multipuits de Si/CaF<sub>2</sub> entourées de part et d'autre par des couches de Si et de CaF<sub>2</sub> plus épaisses.

#### 3.4.2.1 les multipuits (CaF<sub>2</sub>/Si)<sub>n</sub>

Les multipuits (CaF<sub>2</sub>/Si)<sub>n</sub> sont fabriqués en alternant le dépôt de n couches de CaF<sub>2</sub> et de Si sur des substrats de Si(111). Les paramètres de croissance ont été choisis suite aux résultats obtenus par *Louis Vervoort*<sup>[3]</sup> et *Stéphane Ménard*<sup>[4]</sup>. Ces derniers ont montré que la

croissance des multicouches de  $(\text{CaF}_2/\text{Si})_n$  est bidimensionnelle seulement si la température du substrat est de l'ordre de la température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ). Dans ces conditions, les atomes arrivant à la surface de l'échantillon n'ont pas assez d'énergie pour migrer vers des sites cristallins. De ce fait les couches de Si et de  $\text{CaF}_2$  obtenues ont une structure nanocristalline.

Les épaisseurs de Si et de  $\text{CaF}_2$  sont respectivement 1,6 nm et 3 nm. Une représentation schématique de ces échantillons est donnée à la figure III.4.2.1.a.

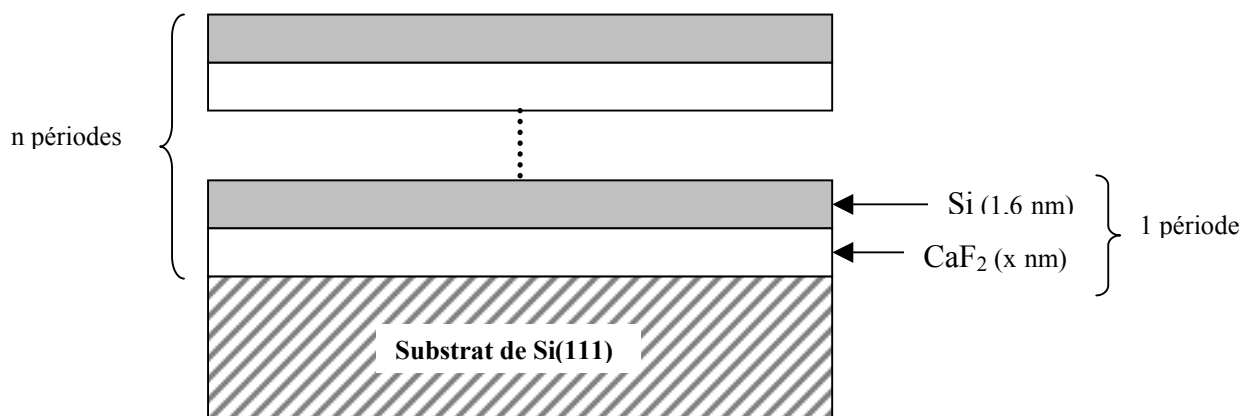


Figure III.4.2.1.a : représentation schématique des structures multipuits

Nom de l'échantillon	Épaisseur de $\text{CaF}_2$	Épaisseur de Si	Nombre de périodes n	Températures de croissance du $\text{CaF}_2$	Flux de $\text{CaF}_2$
319	0,8 nm	1,6 nm	50	$25^\circ\text{C}$	0,04 nm/s
320	1,2 nm	1,6 nm	50	$25^\circ\text{C}$	0,04 nm/s
321	1,6 nm	1,6 nm	50	$25^\circ\text{C}$	0,04 nm/s
446	3 nm	1,6 nm	50	$25^\circ\text{C}$	0,04 nm/s
445	3 nm	1,6 nm	25	$25^\circ\text{C}$	0,04 nm/s

Tableau III.4.2.1.a : échantillons multipuits  $(\text{Si}/\text{CaF}_2)_n$  élaborés

### 3.4.2.2 Les microcavités à base d'hétérostructures Si/ $\text{CaF}_2$

Les microcavités appelées aussi filtres interférentiels de *Fabry-Pérot*, sont composés de deux réflecteurs de *Bragg* entourant un espaceur. Nous avons choisi comme épaisseurs les valeurs données dans le tableau III.4.2.2.a, cela correspond comme nous allons le voir en détail dans le cinquième chapitre à la longueur d'onde d'émission de photoluminescence des multipuits  $(\text{Si}/\text{CaF}_2)_n$ .

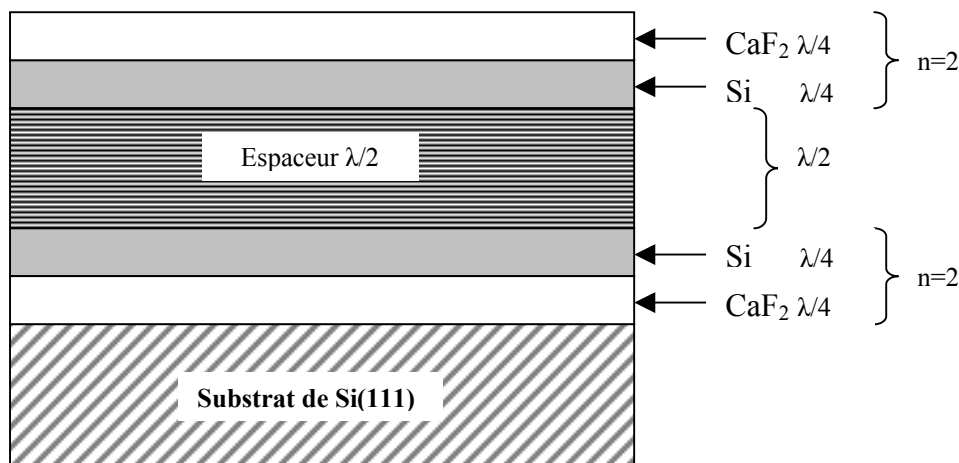


Figure III.4.2.2.a : représentation schématique d'une microcavité

N° de l'échantillon	Espaceur $\lambda/2$	Réflecteurs de Bragg $\lambda/4$		Températures de croissance
435	262 nm de $\text{CaF}_2$	131 nm de $\text{CaF}_2$	47 nm de Si	25°C
437	Multipuits $(\text{Si}/\text{CaF}_2)_5$	131 nm de $\text{CaF}_2$	47 nm de Si	25°C
444	Multipuits $(\text{Si}/\text{CaF}_2)_{25}$	131 nm de $\text{CaF}_2$	47 nm de Si	25°C
448	Multipuits $(\text{Si}/\text{CaF}_2)_{25}$	131 nm de $\text{CaF}_2$	47 nm de Si	2 températures

Tableau III.4.2.b Microcavités élaborées

### 3.5 Caractérisation des hétérostructures

La croissance du  $\text{CaF}_2$  sur Si est généralement bidimensionnelle (2D) de type *Franck van der Merwe* (cf § 1.3.2 dans le chapitre 1) Cependant il faut satisfaire plusieurs conditions pour obtenir cela. En effet comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les paramètres de croissance, à savoir, le flux et la température du substrat influent fortement sur la morphologie. En résumé, des paramètres mal choisis vont conduire à une croissance tridimensionnelle (3D) occasionnant une forte rugosité et même des trous dans la couche de  $\text{CaF}_2$  pour des épaisseurs déposées inférieures à 5 nm. Notons que la croissance des échantillons à température ambiante ne suit plus un régime défini par les trois modes de croissance énoncés dans le § 1.3 du chapitre 1. En effet, indépendamment des données thermodynamiques la croissance à cette température sera bidimensionnelle si toutefois les flux utilisés sont inférieurs à 0,1 nm/s.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les résultats regroupés par technique de caractérisation. Le croisement de l'ensemble des techniques présentées au chapitre 2 nous a permis une excellente caractérisation des échantillons.



### 3.5.1 Analyse *RHEED in-situ*

#### Précautions pour les observations en *RHEED*

Cette méthode de caractérisation utilise comme sonde les électrons. Le  $\text{CaF}_2$  est un matériau ionique, le fluor (F) situé en haut à droite dans le tableau périodique est très électronégatif. Il a la fâcheuse tendance de s'extraire de la couche en se liant avec un électron arrivant à la surface. En *RHEED* la conséquence est désastreuse, il apparaît des trous ou « *pits* » à la surface de l'échantillon. *J. Wollschläger*<sup>[5]</sup> et ses collaborateurs ont étudié en *AFM* sous ultra vide, l'effet d'un bombardement d'électrons sur une surface de  $\text{CaF}_2$ . Ils arrivent à une conclusion semblable à la nôtre, c'est à dire la formation de trous dans la couche de  $\text{CaF}_2$  par désorption du fluor. Plus récemment, *Y. Horio*<sup>[6]</sup> observe en *AFM* des trous en forme de triangles équilatéraux. Selon l'auteur, ces trous seraient formés par le faisceau électronique du *RHEED*. En résumé l'utilisation du *RHEED* doit être limitée.

#### Surface de Si(111) propre et désoxydée

Avant de commencer l'élaboration des structures nous vérifions systématiquement que la surface du substrat de Si(111) est propre, c'est à dire qu'elle est essentiellement bien désoxydée. Cette surface désoxydée doit être reconstruite d'après la littérature<sup>[7]</sup> avec une cellule sept fois plus grande que la cellule de base appelée 7X7. Le cliché de diffraction *RHEED* correspondant à un de nos échantillon après nettoyage est présenté dans la figure III.5.1.a. Ce diagramme montre bien une reconstruction de surface de type 7X7 indiquant que la surface est propre, et qu'il est désormais possible de faire croître du Si ou du  $\text{CaF}_2$ .



Figure III.5.1.a : diagramme *RHEED* d'une surface désoxydée de Si(111)

#### Une seule couche de $\text{CaF}_2$ déposée à haute température ( $T_S=650^\circ\text{C}$ )

La figure III.5.1.b montre le diagramme *RHEED* de la première zone de *Laue* obtenu pour une couche de  $\text{CaF}_2$  de 3 nm déposée à  $650^\circ\text{C}$  sur une couche de Si épitaxiée à haute

**A-PDF MERGER DEMO**

température (700°C) sur un substrat de Si(111). Comme on peut le voir, il est formé de deux tiges entourant la tige centrale. La surface est donc bien cristalline et bidimensionnelle, et ne présente pas de reconstruction particulière.



Figure III.5.1.b : diagramme *RHEED* d'une couche de 3 nm de CaF<sub>2</sub> déposée à 650°C

Une seule couche de CaF<sub>2</sub> déposée à basse température (T<sub>S</sub>=300°C)

Une couche de 10 nm de CaF<sub>2</sub> est déposée à 300°C. Le diagramme *RHEED* (Figure III.5.1.c) présente cette fois-ci des taches à la place des tiges, cela signifie que la couche de CaF<sub>2</sub> déposée est maintenant tridimensionnelle. La surface est donc rugueuse, la température de croissance T<sub>S</sub> n'étant pas assez importante pour permettre aux atomes adsorbés de Ca et de F de diffuser vers des sites d'épitaxie. Pour pallier ce processus nous pouvons travailler avec des flux plus faibles pour laisser plus de temps aux atomes pour diffuser sur la surface.

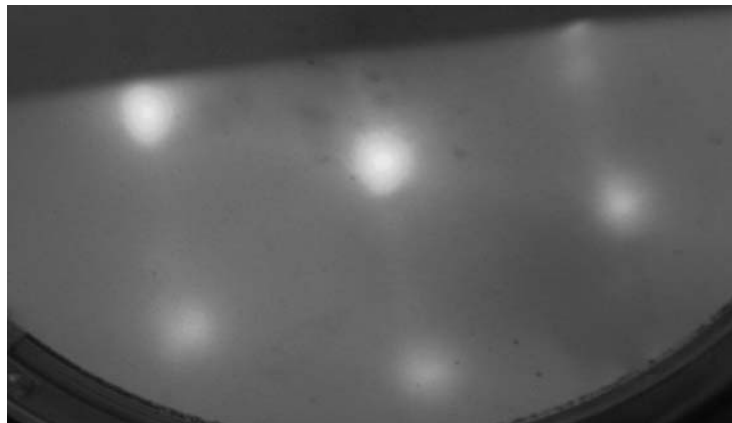


Figure III.5.1.c : diagramme *RHEED* d'une couche de 10 nm de CaF<sub>2</sub> déposée à 300°C

Dépôt des multicouches (Si/CaF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

Nous avons enregistré les diagrammes *RHEED* pendant la croissance des multipuits (Si/CaF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Le résultat est présenté dans la figure III.5.1.d. Cette fois-ci nous n'avons pas obtenu de taches mais des anneaux indiquant la croissance d'un matériau polycristallin. Cela

**A-PDF MERGER DEMO**

indique que les grains sont extrêmement petits, ce qui nous fait dire que nous avons affaire à un matériau nanocristallin<sup>[2]</sup>. Rappelons que ces multipuits sont élaborés à basse température (25°C) et que les épaisseurs des deux matériaux sont inférieures à 2 nm. Notons que passée l'épaisseur de 5 nm nous n'avons plus des anneaux mais des taches, ce qui signifie que la croissance de CaF<sub>2</sub> devient tridimensionnelle à partir de cette épaisseur critique.



Figure III.5.1.d : diagramme *RHEED* d'un multipuits de Si/CaF<sub>2</sub> déposée à 25°C

### Conclusion

Cette technique nous a permis de déterminer avant de commencer la croissance si notre substrat de Si(111) était propre. Ensuite lors du dépôt de CaF<sub>2</sub> nous avons pu savoir si le mode de croissance était bidimensionnel ou tridimensionnel. Enfin nous avons mis en évidence deux types de dépôt en fonction des paramètres de croissance à savoir un dépôt cristallin et nanocristallin. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par *A. Daniluk*<sup>[8]</sup> et ses collaborateurs qui ont étudié la variation d'intensité *RHEED* lors de la croissance du CaF<sub>2</sub> sur du Si(111). Cependant leurs clichés *RHEED* sont de meilleure qualité car ils ont utilisé un faisceau d'électrons d'énergie plus importante que la nôtre, de l'ordre de 18 keV.

### **3.5.2 Observations en microscopie à force atomique (AFM)**

#### Influence de la couche de Si déposée à 700°C

Nous avons remarqué qu'en l'absence de couche de Si déposée à haute température, une couche de 3 nm de CaF<sub>2</sub> épitaxiée à 650°C avec un flux de 0,035 nm/s sur un substrat Si(111) présentait une quantité importante de trous (figure III.5.2.a).

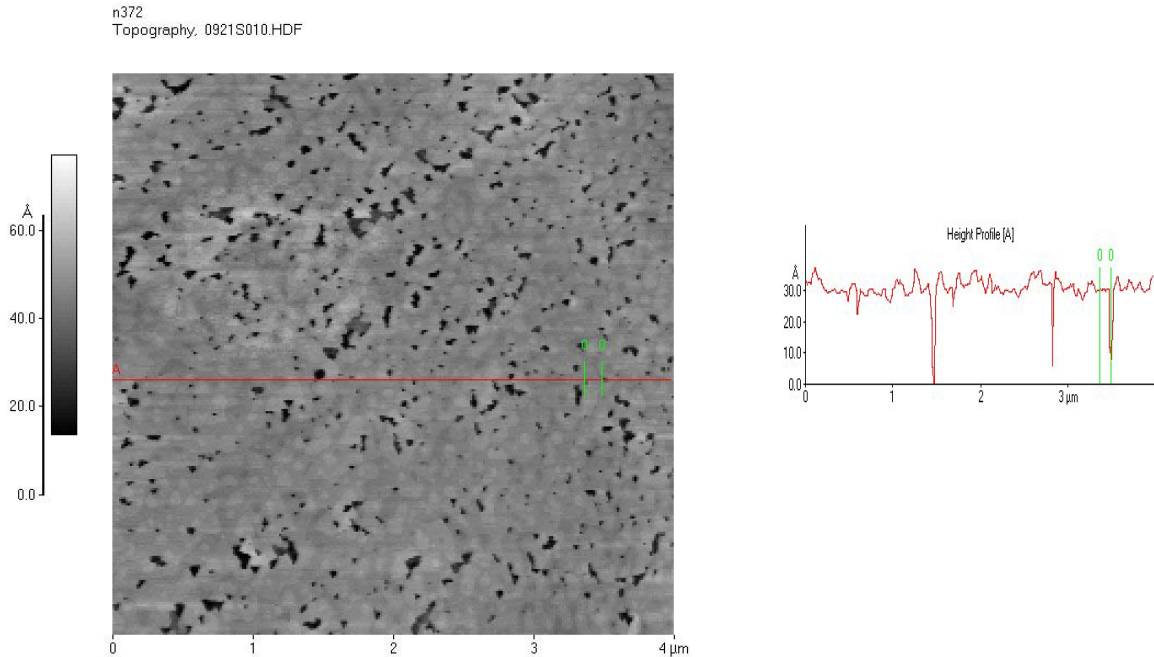


Figure III.5.2.a : image *AFM* (ech.372) 4\*4 et profil de hauteur de 3 nm de  $\text{CaF}_2$  déposé à  $650^\circ\text{C}$  sur du  $\text{Si}(111)$

Nous pensons que ces trous correspondent à des zones incomplètement désoxydées. Si c'est le cas, ces atomes évaporés arrivant à la surface du substrat de  $\text{Si}(111)$  vont diffuser à la recherche d'un site cristallin. Ainsi le  $\text{CaF}_2$  aura tendance à se déposer sur le Si plutôt que sur son oxyde. Ces trous ou « *pits* » ainsi formés nous renseignent sur l'épaisseur totale de  $\text{CaF}_2$  déposée qui est estimée ici à 2,7 nm équivalent à neuf tri-couches de  $\text{CaF}_2$ .

Lorsqu'on dépose une couche de silicium préalablement au  $\text{CaF}_2$ , il semble que l'on enterre les résidus d'oxyde et en quelque sorte on guérit la surface de  $\text{Si}(111)$ . Ce qui permet au  $\text{CaF}_2$  de s'épitaxier de manière homogène (figure III.5.2.c).

Avec une épaisseur du « *buffer* » de Si de 36 nm nous avons obtenu une croissance de  $\text{CaF}_2$  uniforme et de qualité. Pour une épaisseur de Si dix fois plus petite (3,6 nm), comme pour l'échantillon n° 384, la couche de  $\text{CaF}_2$  (Figure III.5.2.b) présente des trous semblables à ceux observés dans le cas où le film de  $\text{CaF}_2$  avait été déposé directement sur le substrat de  $\text{Si}(111)$ .

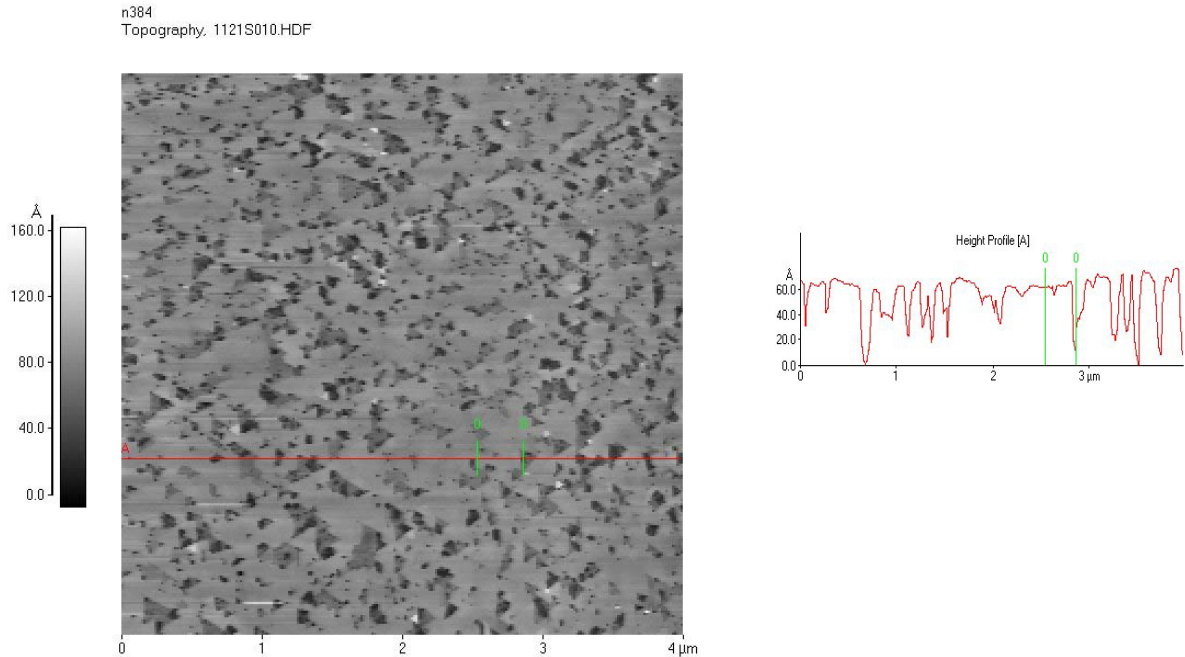


Figure III.5.2.b : image *AFM* (ech.384) 4\*4 et profil de hauteur de 3 nm de  $\text{CaF}_2$  déposé à  $25^\circ\text{C}$  sur 3,6 nm de Si

### Influence de la température du substrat et du flux sur la croissance

L'échantillon n°403 correspond à une couche de  $\text{CaF}_2$  de 3 nm déposée sur un « *buffer* » de 36 nm de Si épitaxié à haute température ( $650^\circ\text{C}$ ) sur un substrat de Si(111) (Figure III-5.2.c). Nous pouvons voir sur l'image *AFM* que la surface de l'échantillon est formée de terrasses dont nous estimons la hauteur à 0,35 nm, ce qui correspond à une tri-couche de  $\text{CaF}_2$ . Cette tri-couche est définie par *A. Klust*<sup>[9]</sup> comme étant une monocouche de calcium (Ca) entourée par deux monocouches de fluor (F). Dans son article *C.R. Wang*<sup>[10]</sup> estime la hauteur de cette tri-couche à 0,32 nm. Au centre de ces terrasses apparaissent des îlots bidimensionnels de  $\text{CaF}_2$  dont nous devinons la géométrie triangulaire avec toutefois des sommets très arrondis. Ces îlots d'une hauteur équivalent à une tri-couche vont coalescer et former une nouvelle terrasse sur laquelle vont de nouveau apparaître des îlots bidimensionnels qui vont coalescer à leur tour. Nous sommes donc dans un régime de croissance bidimensionnelle (2D) avec une nucléation au centre des terrasses formant des îlots 2D qui vont coalescer pour former une terrasse. Ces sommets des îlots présentent tous la même orientation définie par *C.R. Wang*<sup>[9]</sup> comme étant  $\langle -1 -1 2 \rangle$ , c'est aussi la signature d'une interface Si/ $\text{CaF}_2$  de type B.

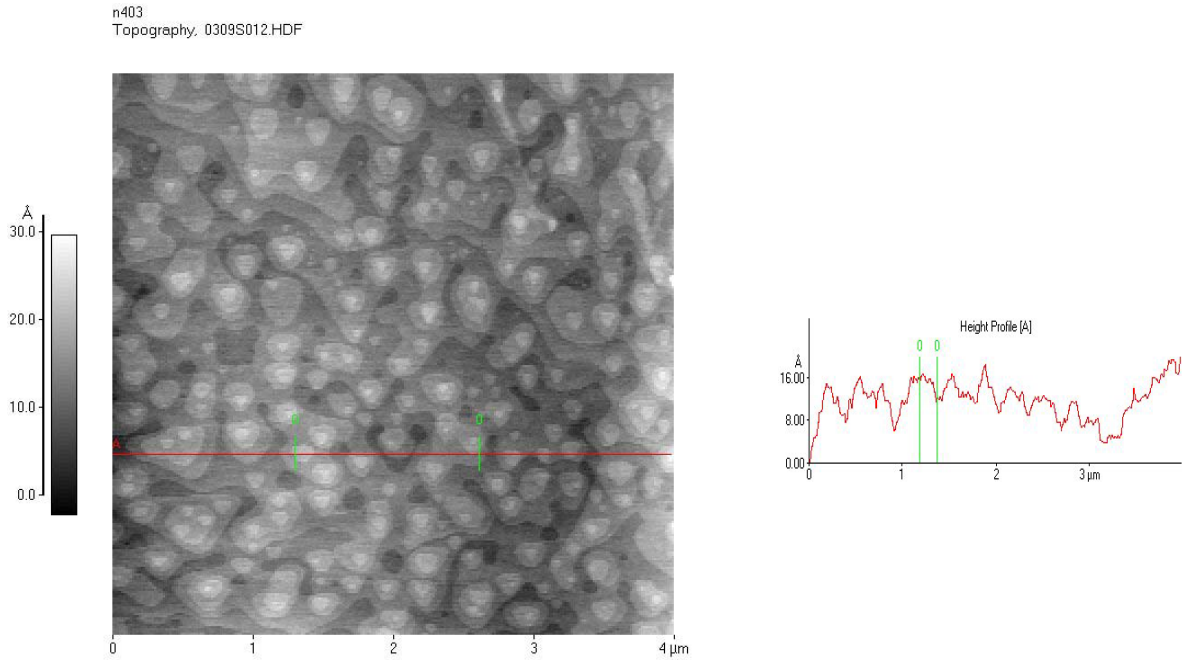


Figure III-5.2.c : image (ech.403) *AFM* 4\*4 et profil de hauteur de 3 nm de  $\text{CaF}_2$  déposé à  $650^\circ\text{C}$  sur 36 nm de Si

Un échantillon (n°425) avec une épaisseur plus importante de  $\text{CaF}_2$  (10 nm) mais avec les mêmes paramètres de croissance que précédemment a été préparé pour les mesures électriques. La surface présente à peu de choses près la même morphologie (figure III.5.2.d), cependant on aperçoit quelques îlots 3D de forme pyramidale. La présence de ces pyramides, d'une hauteur moyenne de 2 nm, est à rapprocher avec le résultat de *V. Mathet*<sup>[11]</sup> qui mentionne l'existence d'une épaisseur critique de  $\text{CaF}_2$  après laquelle l'énergie élastique emmagasinée se libère sous forme de dislocations vis. Apparemment ces îlots triangulaires se forment à partir de ces dislocations. De ce résultat nous pouvons estimer l'épaisseur critique dans nos conditions de croissance autour de 9 nm de  $\text{CaF}_2$ . Cette épaisseur critique varie avec les paramètres de croissance utilisées.

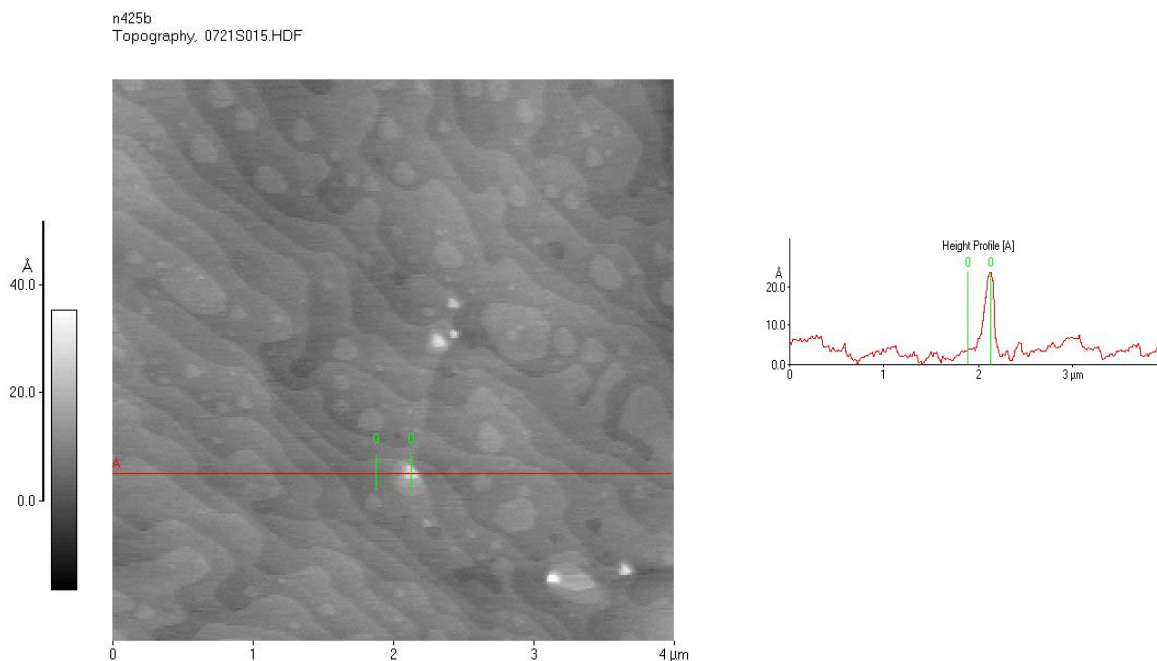


Figure III.5.2.d : Image (425) *AFM* 4\*4 et profil de hauteur de 10 nm de  $\text{CaF}_2$  déposé à  $650^\circ\text{C}$  sur 36 nm de Si

Toujours dans les mêmes conditions de croissance, nous avons déposé une couche de  $\text{CaF}_2$  de 3 nm mais cette fois-ci à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ). A cette température la croissance est toujours bidimensionnelle et de type A. Nous observons sur la figure III.5.2.e des îlots de  $\text{CaF}_2$  avec une géométrie triangulaire. Ces îlots ne sont pas identiques à ceux observés dans l'image III.5.2.c, ils sont beaucoup plus gros et ne sont pas bidimensionnels. Ces îlots ont une hauteur de l'ordre de cinq à six tri-couches correspondant à 2 nm. Cependant le  $\text{CaF}_2$  semble recouvrir l'ensemble de la surface, on n'observe pas de zone avec une interface de type B car les îlots présentent tous la même direction.

La présence d'îlots tridimensionnels sur l'image *AFM* suppose que la diffusion des atomes arrivant à la surface est encore suffisante pour permettre la croissance d'îlots. Mais à cette température, la longueur de diffusion des atomes reste inférieure à celle à haute température ( $650^\circ\text{C}$ ). Les atomes n'ont pas suffisamment d'énergie pour diffuser assez loin et former une couche bidimensionnelle par coalescence d'îlots 2D.

On peut imaginer que ces îlots en grossissant vont se rejoindre et coalescer en formant une couche polycristalline sur laquelle va apparaître de nouveaux îlots qui à leur tour grandiront et coalesceront. Ce mode de croissance engendre des couches polycristallines composées de joints de grain situés au niveau de la jonction entre deux îlots 3D.

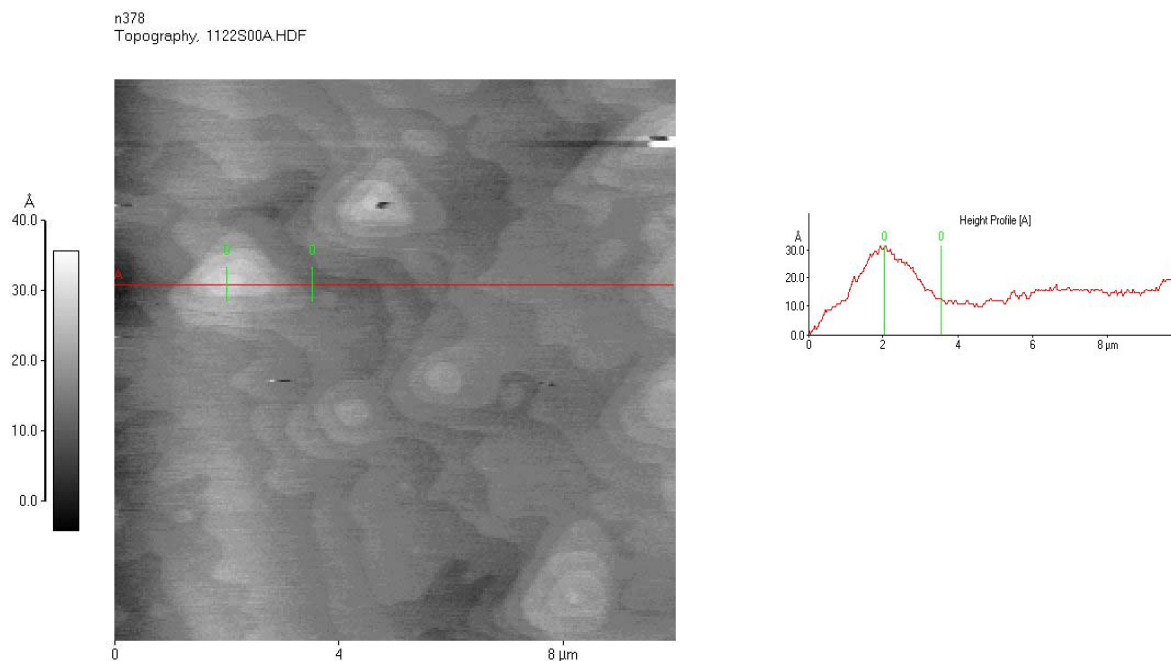


Figure III.5.2.e : Image *AFM* (ech.378) 10\*10 et profil de hauteur de 3 nm de  $\text{CaF}_2$  déposé à 25°C sur 36 nm de Si

La deuxième voie que nous avons explorée pour obtenir un dépôt de  $\text{CaF}_2$  bidimensionnel et de type A a été d'utiliser deux températures de croissance (voir cycle de température figure III.4.1.1a page 41). Cette idée est sous tendue par la notion de « *template layer* » c'est à dire que l'on dépose une première couche dans des conditions de meilleure couverture de la surface puis on se met en condition d'épitaxie. Ainsi les premières monocouches ont été déposées à basse température pour obtenir une interface de type A et les couches suivantes à haute température pour avoir une croissance 2D et une qualité cristalline satisfaisante<sup>[1]</sup>. Cette procédure n'a pas donné le résultat escompté. En plus d'une rugosité importante nous avons obtenu des trous dans la couche de  $\text{CaF}_2$ . Ces trous en forme de triangle équilatéral et profond de 3 nm sont incompatibles avec des mesures électriques.

La raison avancée pour expliquer la formation de ces cratères est la suivante : les premières monocouches déposées à basse température sont de type A, elles n'ont pas recouvert totalement la surface de l'échantillon. Ensuite l'échantillon est chauffé pour permettre une croissance en épitaxie. Mais lors de ce chauffage, l'interface entre le Si et le  $\text{CaF}_2$  déposé préalablement devient de type B en perdant le plan d'atomes de fluor à l'interface Si/ $\text{CaF}_2$ . Le dépôt de  $\text{CaF}_2$  à haute température a ensuite formé une interface de type B avec la surface de l'échantillon non recouverte par le premier dépôt de  $\text{CaF}_2$ . Dès lors la croissance du  $\text{CaF}_2$  s'est effectuée suivant une orientation de type B formant des trous en forme de triangle équilatéral par coalescence d'îlots bidimensionnels.



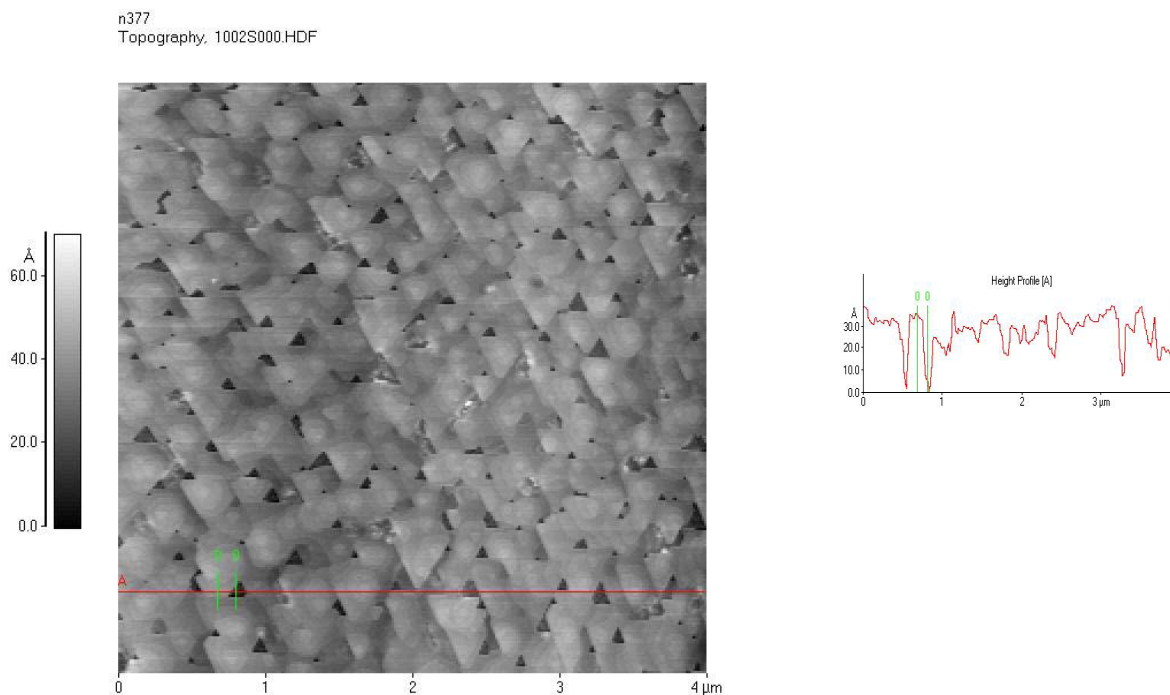


Figure III.5.2.f : Image (377) *AFM* 4\*4 et profil de hauteur de 3 nm de  $\text{CaF}_2$  déposé à deux températures sur 36 nm de Si

### Refroidissement de l'échantillon

En fin de croissance de  $\text{CaF}_2$  quand l'échantillon a été élaboré à haute température, il faut prendre garde à la différence des coefficients de dilatation entre le  $\text{CaF}_2$  et le Si. En effet à  $700^\circ\text{C}$  la différence de paramètre de maille entre les deux matériaux atteint la valeur de 2,1% alors qu'elle n'est que de 0,6% à température ambiante. Pour pallier ce dernier point, après la croissance nous préconisons d'abaisser très lentement la température du substrat ( $0,2^\circ\text{C/s}$ ) pour éviter la formation de craquelures (ou « *cracks* ») à la surface de l'échantillon. Ces « *cracks* » observés par *L.J. Schowalter*<sup>[12]</sup> et ses collaborateurs seraient dus selon eux à la libération de l'énergie élastique emmagasinée. Cette énergie ainsi libérée minimiserait l'énergie totale du film épitaxié.

### Conclusion

Comme nous l'avons vu précédemment, pour obtenir des couches épitaxiales de bonne qualité il est préférable d'utiliser des températures de dépôt comprises entre  $550^\circ\text{C}$  et  $850^\circ\text{C}$ . En effet plus la température du substrat sera élevée et plus les atomes arrivant sur la surface vont acquérir de l'énergie pour se déplacer et migrer vers des sites épitaxiaux. Toutefois *J.D. Denlinger*<sup>[13]</sup> remarque que si la température de croissance est trop élevée et le flux pas assez important, le mode de croissance sera 3D. Il note que pour un flux de  $0,08 \text{ nm/s}$  la croissance

## A-PDF MERGER DEMO

est 2D à la température  $T_S=700^\circ\text{C}$  et devient 3D à la température  $T_S=750^\circ\text{C}$ . Pour ce qui concerne nos échantillons, la température de croissance n'a pas excédé les  $650^\circ\text{C}$  pour nos structures élaborées à haute température, nous avons donc pu travailler avec des flux relativement faibles de l'ordre de 0,02 à 0,04 nm/s. Ces flux nous ont aussi permis d'obtenir des couches planes de  $\text{CaF}_2$  avec des températures de croissance plus basses.

Comme nous l'avons dit à la fin du paragraphe consacré à l'état de l'art de la croissance de  $\text{CaF}_2$  sur du Si, cette croissance ne peut pas se résumer à une comparaison des énergies de surfaces des deux constituants, il faut considérer l'interaction entre un corps ionique le  $\text{CaF}_2$  et un matériau covalent le Si<sup>[14]</sup>. En effet la première monocouche déposée est chimisorbée, de plus elle est composée d'un seul atome de F pour un atome de Ca. La deuxième monocouche composée cette fois-ci de deux atomes de F pour un atome de Ca ne mouillerait pas la première. Dans nos conditions de flux et de croissance à haute température, au-dessus de cette couche de CaF chimisorbée se formerait des îlots 2D de  $\text{CaF}_2$  qui coalesceraient après quelques monocouches pour donner une couche plane, ce processus est similaire à une croissance de type *Stranski-Krastanov* et non *Franck van der Merwe*. Ce modèle de croissance est désormais acquis pour bon nombre d'auteurs<sup>[15, 16, 17]</sup>.

Nous avons été contraints de déposer une couche de Si d'une épaisseur de 36 nm à  $700^\circ\text{C}$  avant de pouvoir épitaxier le  $\text{CaF}_2$ . Sans cette couche le dépôt de  $\text{CaF}_2$  présentait des trous. Cette couche de Si permet de « gommer » les zones d'oxydes encore présentes à la surface du substrat. Nous avons pu obtenir des échantillons élaborés à haute température ( $650^\circ\text{C}$ ) exhibant un mode de croissance 2D et des rugosités très faibles de l'ordre de la tri-couche de  $\text{CaF}_2$  (ech. n°403 et 425). Malheureusement l'interface dans ce cas est de type B, comme nous allons le voir dans le prochain chapitre, elle est défavorable pour des mesures électriques.

Les couches de  $\text{CaF}_2$  élaborées à basses températures (n° 378) avec un mode de croissance 3D se sont révélées plus rugueuses. Ce dépôt à basse température était la seule solution pour obtenir une interface de type A. En effet nous avons essayé de travailler avec deux températures de croissance (n°377) et le résultat obtenu n'a pas été satisfaisant pour permettre de poursuivre avec les mesures électriques. En ce qui concerne les échantillons formés d'une fine couche de  $\text{CaF}_2$  la microscopie à force atomique (*AFM*) nous a beaucoup apporté. Elle a permis de connaître certains nombres de renseignements importants :

- Si notre dépôt présentait des trous ou « *pits* » dans la couche.
- Le mode croissance : 2D ou 3D.
- La rugosité de surface.
- Type d'interface Si/ $\text{CaF}_2$ .

Toutes ces données ont permis de mieux comprendre la croissance du  $\text{CaF}_2$  sur le  $\text{Si}(111)$  qui s'est révélée ces dernières années comme plus complexe que prévue. Cette technique a servi à sélectionner les échantillons pour les mesures électriques, si la couche présentait des trous ou une rugosité de surface trop importante, nous écartions délibérément l'échantillon.

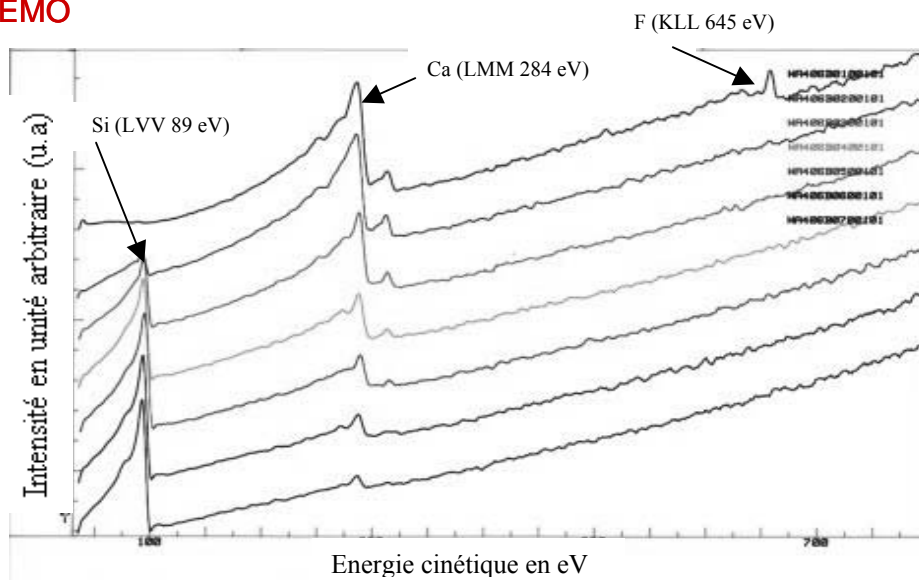
La croissance des structures pour les mesures optiques est beaucoup plus complexe et difficile à réaliser. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre la croissance du Si sur du  $\text{CaF}_2$  ne peut pas être bidimensionnelle à haute température. De ce fait toutes les croissances présentées ici ont été effectuées à basse température ( $T_S < 300^\circ\text{C}$ ) pour éviter la formation d'îlots tridimensionnels. Ces structures possèdent une grande rugosité due aux épaisseurs importantes déposées associées à des températures de croissance basses. C'est pour toutes ces raisons que nous n'avons pas pris la peine de montrer des images *AFM*.

### 3.5.3 Analyse en profilométrie d'électrons *Auger*

#### Précautions pour les observations

Cette technique de caractérisation utilise aussi les électrons comme sonde et comme nous l'avons déjà mentionné avec le *RHEED*, les électrons vont interagir avec les atomes de F. Pour l'analyse en profilométrie d'électrons *Auger*, l'utilisation d'un canon produisant des ions argon ( $\text{Ar}^+$ ) s'ajoute à l'influence néfaste des électrons primaires et endommage fortement la couche de  $\text{CaF}_2$ . En effet après plusieurs spectres d'électrons *Auger* la réponse du F va disparaître. De plus dès le premier décapage l'analyse en *AES* qui suit ne montre plus de F.

Nous avons mené une étude en profilométrie pour déterminer la pureté chimique de notre couche de  $\text{CaF}_2$ . Les spectres obtenus (figure III.5.3.a) sont organisés de la manière suivante : le premier spectre en partant du haut a été réalisé sans abrasion ionique. Pour les spectres suivants, dont la surface a été décapée, ils sont rangés dans l'ordre croissant des temps d'abrasion. En résumé le premier spectre (en haut) représente la surface et le dernier (en bas) le Si.

Figure III.5.3.a : spectres AES d'un échantillon de 3 nm de  $\text{CaF}_2$  (ech. 403)

L'analyse du spectre de l'échantillon n°403, nous permet de dire que de la surface jusqu'au Si en passant par l'interface Si/ $\text{CaF}_2$ , il n'y a pas à la limite de détection de l'AES d'impuretés et en particulier les éléments carbone (KLL 263 eV) et oxygène (KLL 503 eV). Les pics du Si, du F et du Ca sont bien définis et sont centrés sur les énergies d'électrons Auger tirées du *handbook*<sup>[18]</sup>. Nous pouvons donc dire que nos dépôts de  $\text{CaF}_2$  et de Si sont d'excellente qualité du point de vue chimique. Cependant nous remarquons que dès le spectre qui suit le premier décapage au moyen du canon à ions d'Argon ( $\text{Ar}^+$ ), il n'y a plus de pic F. La disparition du pic F est due en partie à la grande réactivité du F avec les ions  $\text{Ar}^+$  et les électrons. Ainsi après chaque cycle de décapage les plans de F près de la surface ont disparu, ne laissant que le Ca. De plus la réponse AES de l'élément fluor est très faible par rapport aux autres éléments comme le Ca ou le Si.

### 3.5.4 Observations en microscopie électronique à balayage (MEB)

La technique de MEB permet une étude rapide des couches déposées (rugosité et épaisseur). Pour cela nous avons effectué des observations de la tranche de l'échantillon. Contrairement au MET, cette méthode de caractérisation ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. Bien entendu, nous n'avons pas la même résolution, ce qui nous limite à des couches relativement épaisses.

Nous avons imagé les structures Fabry-Pérot en utilisant les électrons secondaires. L'image présentée (Figure III.5.4.a) est celle de l'échantillon n°444 comprenant dans l'espaceur 25 périodes de Si/ $\text{CaF}_2$ . Le grandissement utilisé est 70.000 et la tension d'accélération des électrons est de 3 kV.

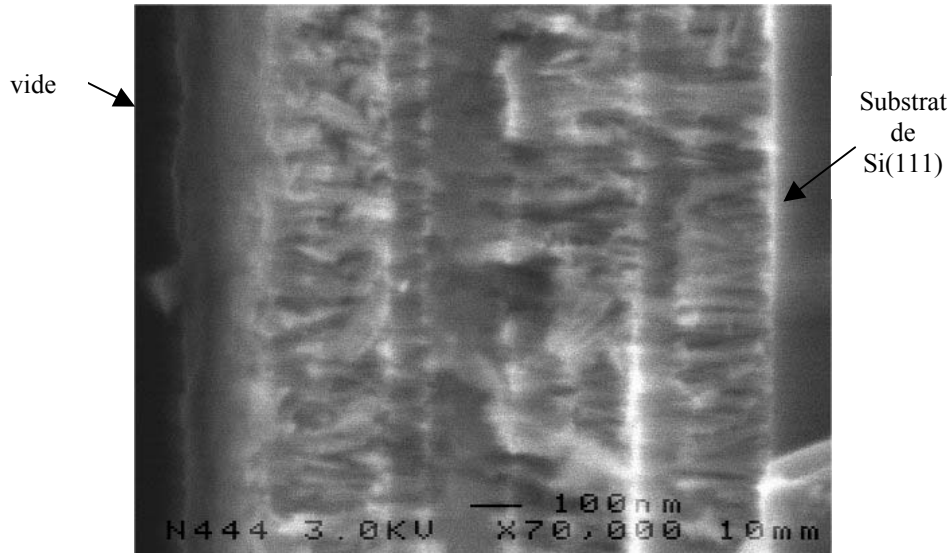
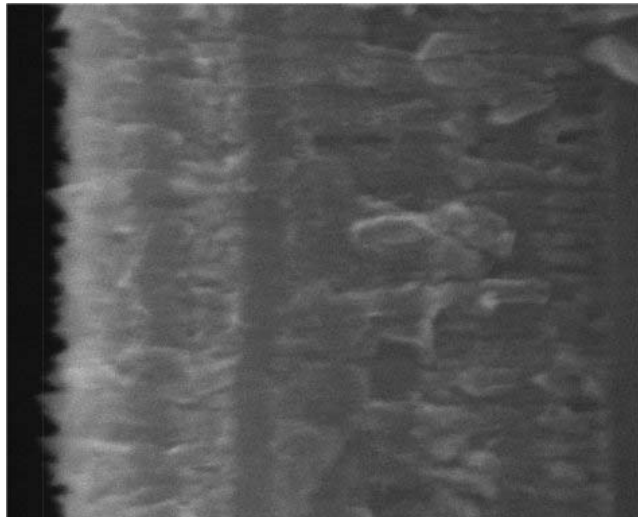


Figure III.5.4.a : image MEB de la tranche d'une microcavité (ech. 444)

Toutefois sur l'image de l'échantillon n°448 (Figure III.5.4.b) nous avons pu estimer les épaisseurs des couches de Si et de CaF<sub>2</sub> formant les réflecteurs de *Bragg*. Nous trouvons approximativement 62 nm pour la couche  $\lambda/4$  de Si et 100 nm pour la couche  $\lambda/4$  de CaF<sub>2</sub>. La couche active  $\lambda/2$  a été estimée à 161 nm. Ces valeurs ont été trouvées avec le logiciel d'acquisition du microscope. Elles sont à prendre avec précaution car dans ce mode d'observation, les épaisseurs sont correctes à condition que l'échantillon soit précisément parallèle au faisceau d'électrons primaires. Le grandissement est ici de 100.000 et la tension d'accélération des électrons est de 3 kV.

Figure III.5.4.b : image MEB de la tranche d'un miroir de *Bragg* (ech. 448)

Conclusion

La microscopie électronique à balayage a permis de contrôler d'une part les épaisseurs déposées et d'autre part la rugosité des interfaces. Nous avons ainsi remarqué que l'échantillon élaboré à 300°C présentait moins de rugosité d'interface que celui réalisé à 25°C. Néanmoins cette technique a montré ses limites, en effet nous ne pouvons pas observer les multicouches de Si/CaF<sub>2</sub> et les épaisseurs mesurées par cette technique sont très approximatives. C'est pour cette raison que nous avons complété cette étude par une observation en microscopie électronique en transmission.

**3.5.5 Observations en microscopie électronique en transmission (MET)**

L'observation en MET va nous renseigner sur l'épaisseur, la rugosité et la qualité cristalline des couches. Cette technique puissante va nous permettre d'examiner l'empilement des couches et les interfaces. Pour cela les échantillons ont été amincis dans la direction perpendiculaire à l'axe de croissance. S'agissant de transmission, l'observation nécessite des épaisseurs inférieures à la centaine de nanomètres.

**3.5.5.1 Préparation des échantillons**

La préparation des échantillons pour une observation au MET est très délicate et comporte normalement deux étapes de polissage, un polissage mécanique et un polissage ionique. Le CaF<sub>2</sub> est un matériau ionique très sensible aux solvants polaires (eau). L'utilisation de l'eau pour le polissage mécanique est inévitable, la principale conséquence observée en MET est le décollement des couches de CaF<sub>2</sub> du substrat de Si(111). De plus le CaF<sub>2</sub> réagit avec le faisceau ionisé qui le rend amorphe<sup>[19]</sup>.

Nous avons testé plusieurs méthodes de préparations : coin clivé, face arrière et coupe transverse. La technique qui s'est révélée être la plus fructueuse malgré l'utilisation de liquide (eau + éthanol + acétone) et du bombardement ionique est la technique appelée coupe transverse. Elle consiste à coller les échantillons face contre face et à les amincir d'abord mécaniquement puis par bombardement ionique.

Nous découpons des parallélépipèdes de 3 mm sur 2 mm avec une scie à fil diamanté, ces rectangles sont ensuite collés face contre face avec une colle spéciale ne dégazant pas sous vide. Ces structures ainsi formées sont amincies mécaniquement jusqu'à obtenir une épaisseur de 250 µm. L'étape suivante consiste à coller un anneau de tantale (Ta) pour consolider l'échantillon avant de l'amincir avec des ions argons (Ar<sup>+</sup>). L'amincisseur ionique

produit un faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  qui va créer dans l'échantillon un trou en forme de cratère. Les zones suffisamment amincies pour une observation au MET se situent au bord du cratère. Le schéma de la figure III.5.5.1.a résume cette technique de préparation.

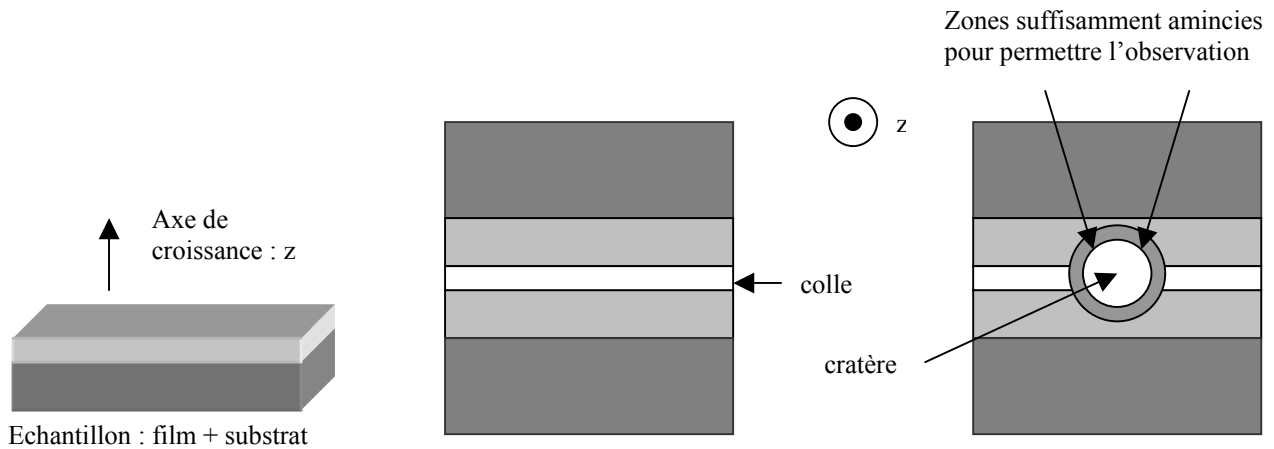


Figure III.5.5.1.a : Représentation schématique de la technique de préparation des échantillons

La réussite de ces préparations, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant conditionne l'observation en MET.

### 3.5.5.2 Observation en MET

Dans l'observation des échantillons en MET, nous retrouvons les problèmes rencontrés préalablement en *RHEED*, *MEB* et *AES* à savoir l'interaction du faisceau électronique avec le  $\text{CaF}_2$ . Le faisceau électronique va en effet induire une désorption des atomes de F sous forme gazeuse, ce qui va entraîner une détérioration de la couche de  $\text{CaF}_2$ . La vitesse de décomposition du  $\text{CaF}_2$  sous le faisceau est directement liée à sa qualité cristalline, plus la couche sera cristalline et plus les atomes de F resteront liés à cette dernière. Toutefois nous ne disposons que de quelques secondes pour l'observation. Contrairement aux observations en *MEB*, les images obtenues en MET montrent bien les différentes couches déposées. Cependant nous n'avons pas réussi à observer les multipuits formant la partie active des microcavités.

La figure III.5.5.2.a représente une image MET de l'échantillon n°435, sur cette photo nous discernons les différentes couches de Si et de  $\text{CaF}_2$ . Les couches de  $\text{CaF}_2$  déposées à basse température sont reconnaissables à leur structure formées de colonnes. Les épaisseurs mesurées sur cette image correspondent tout à fait à nos attentes.

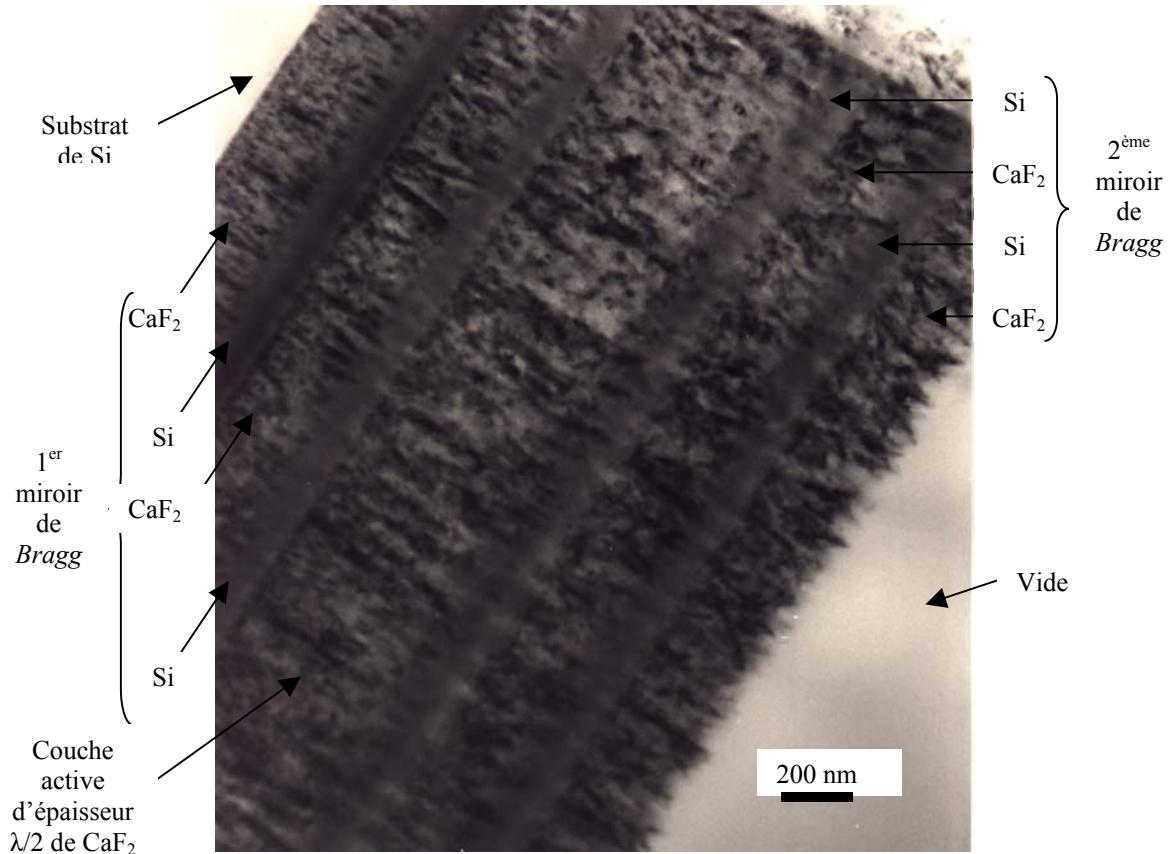


Figure III.5.5.2.a : image MET de la tranche d'une microcavité (ech.435)avec un grandissement de 40 000.

La figure III.5.5.2.b montre une microcavité présentant cette fois ci dans la zone active 25 périodes de Si et de CaF<sub>2</sub> susceptibles d'émettre de la lumière dans le visible. Ces multicouches ne sont pas visibles sur l'image MET présentée dans la figure III.5.5.2.b. Cependant comme dans l'image précédente, nous discernons les différentes couches de la microcavité déposées ainsi qu'une faible rugosité aux interfaces Si/CaF<sub>2</sub>.



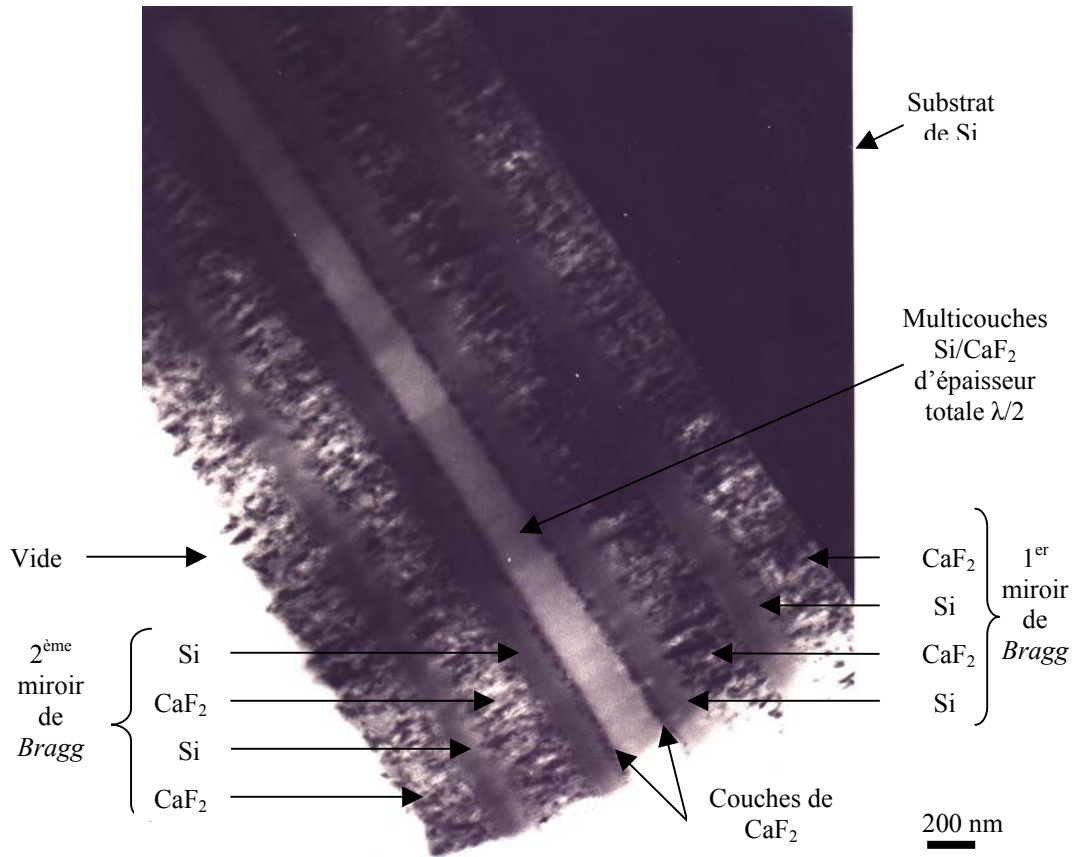


Figure III.5.5.2.b : image MET de la tranche d'une microcavité (ech.444) avec un grandissement de 30 000.

L'image MET de l'échantillon n° 448 est présentée dans la figure III.5.5.2.c. La différence avec l'échantillon précédent tient au fait que les réflecteurs de Bragg sont élaborés à plus haute température (300°C). En comparant cette dernière image avec la précédente, nous observons une rugosité aux interfaces Si/CaF<sub>2</sub> plus importante. Les grains de CaF<sub>2</sub> qui forment les colonnes sont maintenant plus gros. Cette grande rugosité comme nous allons le voir dans le cinquième chapitre va poser quelques problèmes.

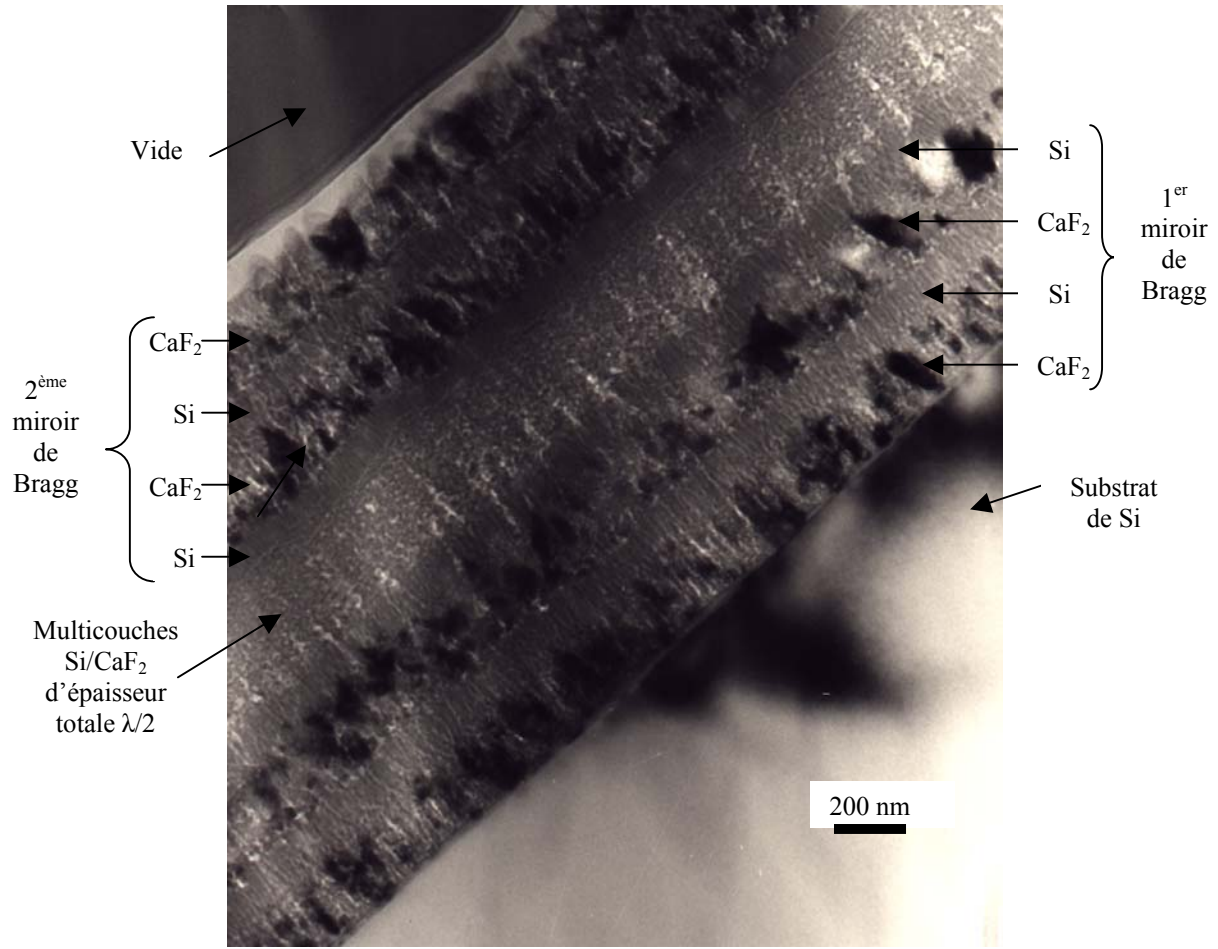


Figure III.5.5.2.c : image MET de la tranche d'une microcavité (ech.448) avec un grandissement de 40 000.

### Conclusion

Cette technique nous a permis à la fois de vérifier les épaisseurs des couches déposées et leur interface, mais aussi d'observer leur cristallinité. En ce qui concerne les miroirs de Bragg, les images obtenues sont de bien meilleure qualité qu'en MEB. Nous pouvons mesurer plus précisément les épaisseurs des différentes couches. Comme nous l'attendions, les couches de CaF<sub>2</sub> déposées à basse température présentent une structure polycristalline. Toutefois nous remarquons que les échantillons présentent des interfaces abruptes et nous distinguons bien les différentes couches de Si et de CaF<sub>2</sub>. La croissance à température ambiante est nécessaire pour obtenir une structure bidimensionnelle et permet la réalisation de filtres interférentiels de *Fabry-Pérot*. Les propriétés optiques de ces échantillons seront étudiées dans le chapitre 5.

### 3.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les principaux résultats obtenus avec les techniques de caractérisation chimique et structurale. Nous avons ainsi pu vérifier la qualité des échantillons élaborés avant d'étudier leurs propriétés électriques et optiques.

En ce qui concerne les échantillons dédiés à l'exploration des propriétés électriques, que ce soit pour des dépôts à haute ou à basse température, une couche de Si déposée à 700°C est nécessaire pour « guérir » les défauts induits pendant le nettoyage du substrat. Sans cette dernière, la couche présente des trous ou « pits ». Nous avons ainsi déterminé les paramètres de croissance pour obtenir une couche uniforme bidimensionnelle.

Les hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub> présentant de la luminescence sont élaborées à température ambiante. En effet la croissance du Si sur du CaF<sub>2</sub> du fait des énergies de surface est tridimensionnelle à haute température. Pour obtenir des couches bidimensionnelles, nous sommes contraints d'effectuer la croissance à basse température. Dans ces conditions, nous obtenons des couches nanocristallines. Si la croissance est réalisée à plus haute température (par exemple à 300°C) la rugosité à l'interface devient importante et nous perdons le caractère bidimensionnel.

Le chapitre suivant traite des propriétés électriques des couches de CaF<sub>2</sub>.

### **Bibliographie du chapitre 3**

- 
- [<sup>1</sup>] A. Ishizaka et Y. Shiraki, Journal of Electrochemical Soc. Vol. 133, p.666 (1986).
- [<sup>2</sup>] C.-C. Cho et al., Epitaxial relations and electrical properties of low-temperature-grown CaF<sub>2</sub> on Si(111), J. Vac. Technol. A Vol. 10(4) p.769-774 (1992).
- [<sup>3</sup>] L. Vervoort, Thèse de doctorat de l'université d'Aix-Marseille 2, Elaboration et propriétés de photoluminescence de multi-puits quantiques Si/CaF<sub>2</sub>, (1996).
- [<sup>4</sup>] S. Ménard, Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier, Propriétés optiques et électriques des nanostructures de Si/CaF<sub>2</sub>, (1999).
- [<sup>5</sup>] J. Wollschläger et al., Effects of electron irradiation on the structure and morphology of CaF<sub>2</sub>/Si(111), Appl. Surf. Sc. Vol.162-163, p.310-318 (2000).
- [<sup>6</sup>] Y. Horio et al., Observation of triangular terraces and triangular craters of CaF<sub>2</sub> film on Si(111) substrate, Appl. Surf. Sc. Vol. 190, p.80-87 (2002).
- [<sup>7</sup>] A. Ichimiya et al., Atomic structure of Si(111) surface during silicon epitaxial growth, J. of Crystal Growth, Vol. 163, p. 39-47 (1996).
- [<sup>8</sup>] A Daniluk et al., RHEED intensity oscillations observed during the growth of CaF<sub>2</sub> on Si(111), Phys. Rev. B, Vol.57, n°19, p.12443-12447 (1998)
- [<sup>9</sup>] A. Klust et al., Growth kinetics of CaF<sub>2</sub>/Si(111) for a two-steps deposition, Phys. Rev. B, Vol. 62, n°3 p.2158-2162 (1999).
- [<sup>10</sup>] C.R. Wang et al., Epitaxy of atomically flat CaF<sub>2</sub> films on Si(111) substrates, à paraître dans Thin Solid Films (2002).
- [<sup>11</sup>] V. Mathet et al., Journal of Crystal Growth, Growth mode characterisation of CaF<sub>2</sub> grown on vicinal Si(111) substrates by molecular beam epitaxy, 148, p.133-139 (1995).
- [<sup>12</sup>] L.J. Schowalter et al., Epitaxial growth and characterization of CaF<sub>2</sub> on Si, J. Appl. Phys. Vol.58(1) p302-308 (1985).
- [<sup>13</sup>] J.D. Denlinger et al., Variable growth modes of CaF<sub>2</sub> on Si(111) determined by X-ray photoelectron diffraction, Appl. Phys. Lett. Vol.62 (17), p.2057-2059 (1993).
- [<sup>14</sup>] G.C.L. Wong et al., CaF<sub>2</sub>-Si(111) as a model ionic-covalent system : Transition from chemisorption to epitaxy, Phys. Rev. B, Vol.48, n°8, p.5716-5719 (1993).
- [<sup>15</sup>] B.M. Kim et al., Molecular beam epitaxial growth of thin CaF<sub>2</sub> films on vicinal Si(111) surfaces, Appl. Surf. Sc. Vol. 104/105, p.409-416 (1995).
- [<sup>16</sup>] N.S. Sokolov et al., Structural transformations at CaF<sub>2</sub>/Si(111) interfaces, Appl. Surf. Sc. Vol. 104/105, p.402-408 (1995).
- [<sup>17</sup>] T. Sumiya, Initial growth stages of CaF<sub>2</sub> on Si(111) investigated by scanning tunnelling microscopy, Appl. Surf. Sc. Vol. 156, p.85-96 (2000).
- [<sup>18</sup>] K.D. Childs et al., Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Third Edition, Edited by Carol L. Hedberg, Published by Physical Electronics Inc.
- [<sup>19</sup>] A. Izumi et al., Surface modification of CaF<sub>2</sub> on Si(111) by low-energy electron beam for ever growth of GaAs films, J. Appl. Phys. Vol 75(5), p.2307-2310 (1994).

## Chapitre 4 : Propriétés électriques

### 4.1 Introduction

Les composants les plus utilisés en microélectronique sont les transistors à effet de champ *MOS-FET* et les transistors *C-MOS* (*MOS* étant l'abréviation de Métal Oxyde Silicium). Ils résultent de l'association de matériaux dont les caractéristiques électriques sont très différentes. Nous pouvons distinguer trois grandes familles : les métaux, les semiconducteurs et les isolants. Aujourd'hui, les principaux matériaux utilisés en microélectronique sont le silicium, son oxyde : le  $\text{SiO}_2$ , l'aluminium et plus récemment le cuivre. Cependant le  $\text{SiO}_2$  utilisé est amorphe et il est donc difficile de réaliser des structures *SOI* (Silicium sur isolant)

De ce fait, depuis les années 1980, les scientifiques<sup>[1,2]</sup> s'intéressent à un isolant qui s'épitaie sur le Si car il a une faible différence de paramètre de maille (0,6 %) à température ambiante avec ce dernier. C'est le fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ). Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, cet isolant est un candidat possible pour une utilisation en microélectronique. En 1993, notre équipe a montré que des multipuits de Si/ $\text{CaF}_2$  émettaient de la lumière dans le visible à température ambiante. Deux années après, dans le cadre d'un projet européen dénommé *SMILE* (*Silicon Modules for Integrated Light Engineering*), une diode électroluminescente utilisant ces hétérostructures est réalisée au centre de microélectronique d'Athènes (*I.M.E.L.*).

Les mécanismes de transport dans ces multicouches Si/ $\text{CaF}_2$  ne sont pas très bien compris. Ce chapitre a pour but d'apporter des éléments de réponse pour une meilleure compréhension de ces mécanismes au travers des mesures électriques.

De nombreuses études ont été réalisées sur du  $\text{CaF}_2$  cristallin, épitaie à haute température. A notre connaissance, le premier à avoir travaillé sur le  $\text{CaF}_2$  polycristallin est *R.W. Fathauer*<sup>[3]</sup> en 1987. Ces études concernent des couches épaisses de  $\text{CaF}_2$  c'est-à-dire supérieures à la centaine de nanomètres. L'originalité de notre étude réside dans le fait que nous allons comparer des couches cristallines et nanocristallines de  $\text{CaF}_2$  qui ont des épaisseurs comprises entre 10 nm et 200 nm.

Dans un premier temps, nous allons étudier le cas des multicouches Si/ $\text{CaF}_2$  épitaies sur du Si(111). Ensuite nous étudierons une structure plus simple, formée d'une seule couche de  $\text{CaF}_2$  épitaie sur du Si(111). Ce dernier dispositif après un dépôt métallique est assimilable à une structure M.I.S : métal/isolant/semiconducteur.

Les caractéristiques électriques sont obtenues à partir de la mesure du courant en fonction de la tension. Suivant l'appareil utilisé ampèremètre ou capacimètre, nous pouvons déterminer

les valeurs de la capacité et de la conductance en fonction de la tension. Mais avant de montrer les résultats obtenus, nous allons rappeler quelques bases théoriques de la physique des structures MIS. Ceci étant nous résumerons l'état des connaissances actuelles sur ce sujet, suivi ensuite de la description du dispositif expérimental utilisé dans notre étude. Enfin, nous présenterons les résultats expérimentaux des mesures électriques obtenus tout au long de ce travail et nous les interpréterons à la lumière des simulations numériques.

## 4.2 La physique des structures M.I.S.

### 4.2.1 Structure M.I.S. idéale

La structure métal/isolant/semiconducteur (M.I.S) est le dispositif le plus simple et le plus utilisé dans l'étude des surfaces des semiconducteurs. Un tableau présenté en annexe à la fin de ce chapitre (voir pages 109 et 110) récapitule tous les sigles et les symboles employés dans ce chapitre. Il est conseillé de s'y référer pour comprendre les équations régissant la physique des structures MIS.

Dans cette étude, nous considérons cette structure comme un condensateur plan avec deux électrodes : une métallique (la grille) et l'autre formée par le semiconducteur dopé. Le schéma IV.2.1.a représente la structure MIS.

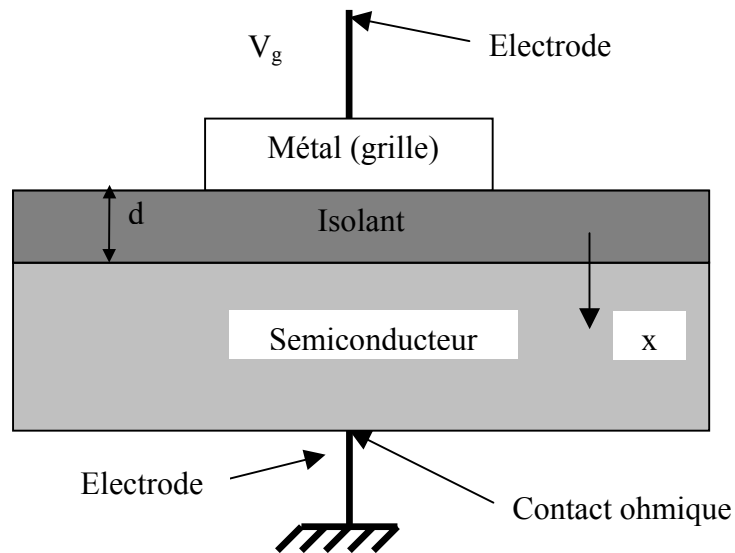


Figure IV.2.1.a : représentation schématique d'une structure M.I.S.

La physique des structures MIS fait l'objet d'un chapitre dans l'ouvrage de *S.M. Sze*<sup>[4]</sup>. Ce paragraphe est largement inspiré de cette oeuvre. Nous traiterons ici uniquement le cas d'un substrat dopé n. Lorsque la structure est polarisée, le potentiel  $V_g$  appliqué à la grille se répartit aux bornes de l'isolant  $V_{iso}$  et du semiconducteur de la manière suivante :

$$g \quad iso \quad ms \quad (IV.1)$$

La tension aux bornes de l'isolant peut s'exprimer par :

$$iso \quad \frac{g}{C_{iso}} \quad (IV.2)$$

La charge électrique sur la grille  $Q_g$  se décompose ainsi:

$$g \quad sc \quad iso \quad it \quad (IV.3)$$

Si nous remplaçons dans l'équation (IV.2) l'expression de  $Q_g$  donnée par l'équation (IV.3), nous obtenons l'équation (IV.4) suivante :

$$( \quad (IV.4)$$

Le diagramme de bande d'une structure MIS avec un semiconducteur de type n est représenté schématiquement dans la figure IV.2.1.b. Dans cette figure, on considère la différence des travaux de sortie entre le semiconducteur et métal ( $\Phi_{ms}$ ) comme nulle. En réalité l'expression

$$\text{de } \Phi_{ms} \text{ est donnée dans l'équation suivante : } \Phi_{ms} = \left( \frac{\Phi_m - \chi}{q} \right) - \frac{E_G}{2e} + \frac{kT}{e} \cdot \ln \left( \frac{N_D}{n_i} \right) \quad (IV.4.a).$$

Les valeurs de  $\Phi_m$  (4,08 eV) et de  $\chi$  (4,05 eV) correspondant respectivement à autravail de sortie de l'aluminium et à l'affinité électronique du silicium ont été trouvées dans un *handbook*<sup>[5]</sup>.

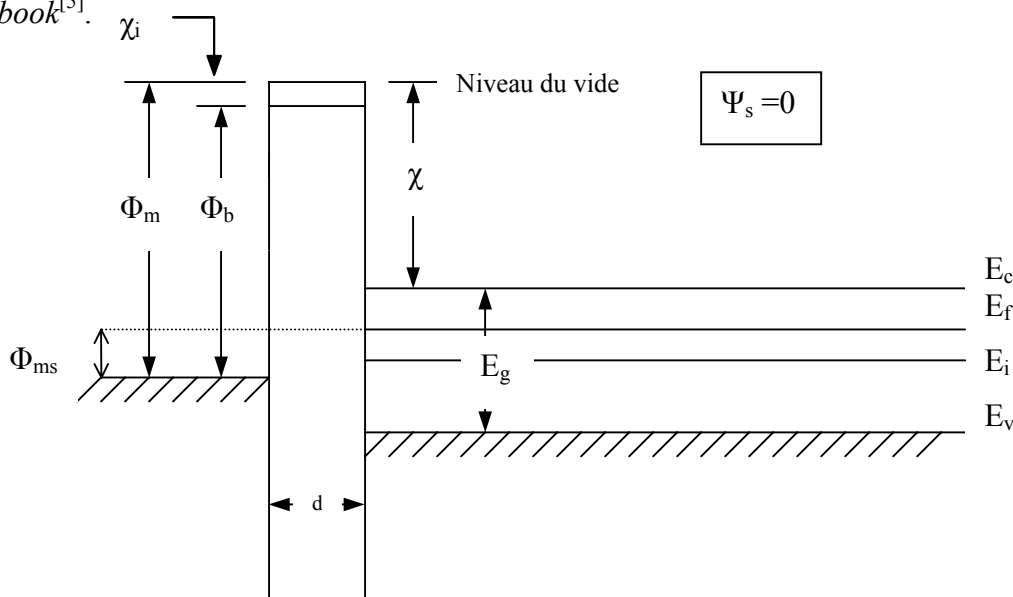


Figure IV.2.1.b : représentation schématique du diagramme de bande d'une structure MIS de type n idéale à polarisation nulle

Cette structure de bande soumise à différentes polarisations ( $\Psi_s$ ) va se déformer (les bandes vont se courber) et engendrer des caractéristiques électriques I-V et C-V décrites ci-après.

#### 4.2.1.1 Courant en fonction de la tension pour une structure MIS idéale

La variation du courant en fonction de la tension, ou plus précisément le logarithme du courant divisé par la surface de la grille (ou du plot), est donnée dans la figure IV.2.1.1.a. Ce type de courbe est communément appelée I-V. Dans ce cas présent, la structure MIS est considérée comme idéale, le substrat de silicium est dopé n et les effets dynamiques sont inexistantes. On distingue six régimes de fonctionnement :

- Régime d'accumulation  $\Psi_s > 0$  (a)
- Conditions de bandes plates (b)
- Régime de désertion ou de déplétion  $\Psi_s < 0$  (c)
- Condition de mi-gap  $\Psi_s = \Psi_b$  (d)
- Régime de faible inversion  $\Psi_s < \Psi_b$  (e)
- Régime de forte inversion  $\Psi_s < 2\Psi_b$  (g)

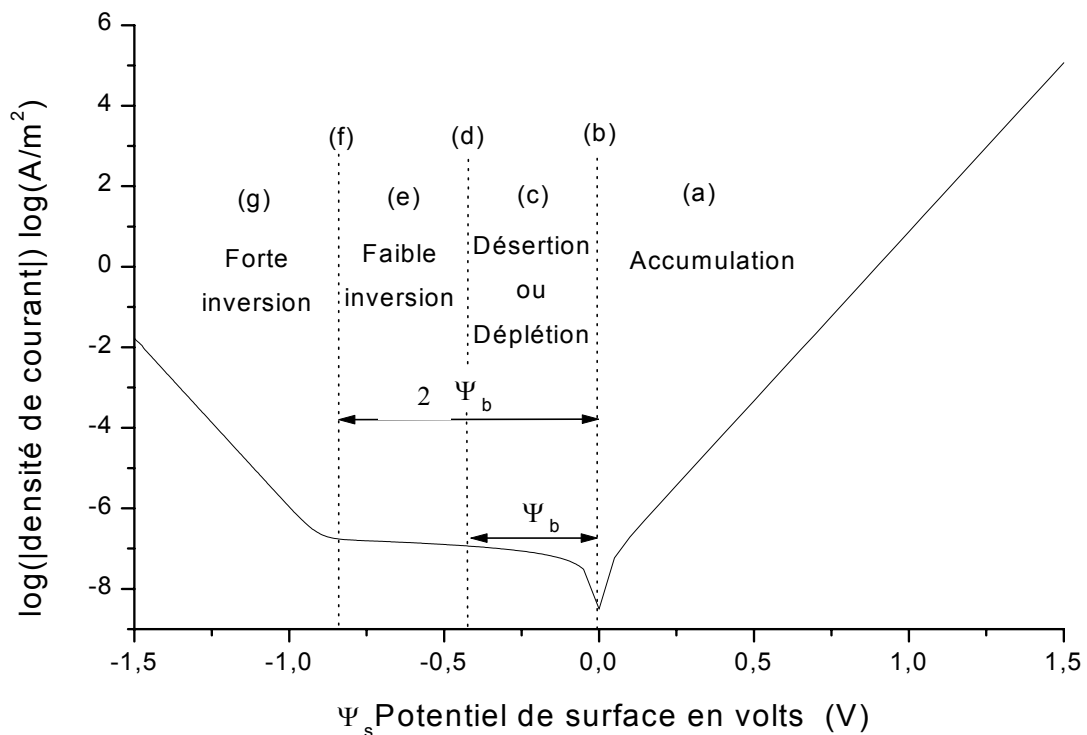


Figure IV.2.1.1.a : variation de la densité de courant en fonction du potentiel de surface d'une structure MIS idéale dopée n



Avec cette courbe nous pouvons estimer la différence de potentiel entre les niveaux de Fermi du semiconducteur dopé et du semiconducteur intrinsèque ( $\Psi_b$ ). A partir de cette valeur et de l'équation (IV.5) le dopage du semiconducteur  $N_d$ , exprimé en atomes par  $m^3$ , peut être calculé.

$$\frac{k \cdot T}{i} = \frac{N_d}{i} \quad (V) \quad (IV.5)$$

#### 4.2.1.2. Capacité d'une structure MIS idéale en fonction de la tension

Les informations que peuvent apporter les caractérisations électriques (C-V) sur un tel dispositif concernent d'une part l'interface entre le semiconducteur et l'isolant, et d'autre part la qualité de la couche de l'isolant. Ces données sont extraites de la dépendance de la capacité en fonction de la tension appliquée. Dans une structure MIS, on peut définir deux capacités :

- La capacité statique : 
$$C_{st} = \frac{Q_{tot}}{V_g} \quad (F/m^2) \quad (IV.6)$$

Avec  $Q_{tot}$  la densité totale de charges dans la grille et  $V_g$  la tension appliquée à la grille.

- La capacité différentielle : 
$$C_{diff} = \frac{dQ_{tot}}{dV_g} \quad (F/m^2) \quad (IV.7)$$

Ces deux capacités n'ont pas obligatoirement la même valeur car la charge peut varier non-linéairement avec la tension. La capacité différentielle donne d'ailleurs le plus d'informations.

La capacité totale ( $C_{tot}$ ) d'une structure MIS est l'association de deux capacités en série : une représentant l'isolant ( $C_i$ ) et une autre le semiconducteur ( $C_{sc}$ ).

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_{sc}} \quad (IV.8) \quad \text{avec} \quad C_i = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_i \cdot S}{d} \quad (F) \quad (IV.9)$$

Dans notre cas les mesures capacité-tension (C-V) sont effectuées à partir d'un appareil utilisant une fréquence élevée de 1 MHz. Dans ces conditions, une courbe C-V a pour forme la courbe de la figure IV.2.1.2.a. La structure MIS est de type n et les différents régimes reportés sur la figure sont identiques à ceux rencontrés dans le cas d'une mesure I-V.

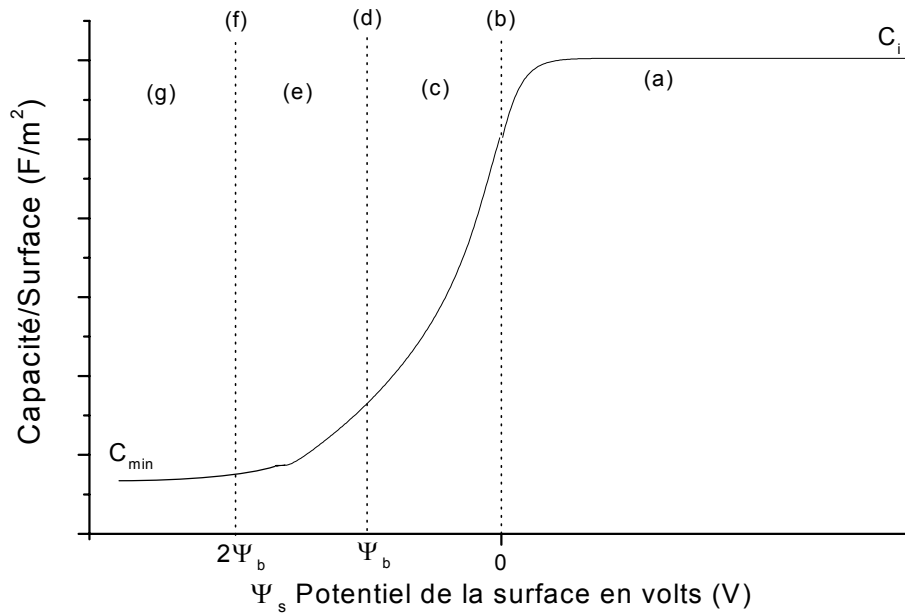


Figure IV.2.1.2.a : courbe C-V idéale d'une structure MIS dopée n

Régime d'accumulation  $\Psi_s > 0$  (a)

La grille est polarisée positivement, la figure IV.2.1.2.b schématise le diagramme de bande.

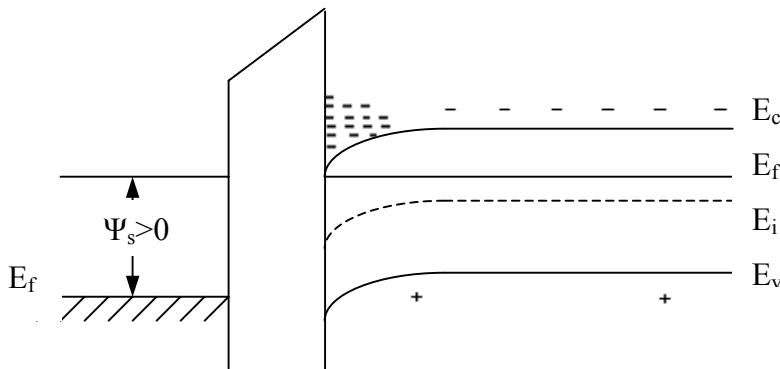


Figure IV.2.1.2.b : diagramme de bande d'une structure MIS idéale dopée n en régime d'accumulation

En l'absence de charges mobiles dans l'isolant, les électrons libres dans le semiconducteur s'accumulent à l'interface semiconducteur-isolant. Dans ce cas, cette dernière a un comportement métallique. Par conséquent, il n'existe pas de capacité pour le semiconducteur. La capacité mesurée est égale à la capacité de l'isolant et l'équation (IV.9) permet de retrouver l'épaisseur de l'isolant

Conditions de bandes plates  $\Psi_s=0$  (b)

Lorsque la tension toujours positive diminue, la densité de trous à l'interface métal-semiconducteur décroît (figure IV.2.1.2.c).

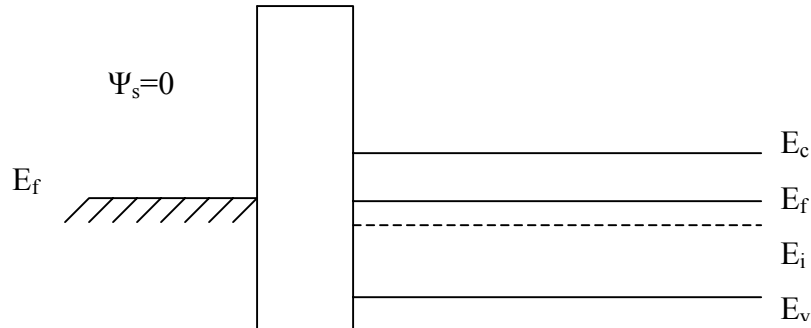


figure IV.2.1.2.c : diagramme de bande d'une structure MIS idéale dopée n dans les conditions de bandes plates

Dans le cas d'une structure MIS idéale dopée n, il apparaît une capacité induite par le semiconducteur pour des tensions inférieures à zéro. Quand  $\Psi_s=0$ , la structure est dans un régime de fonctionnement appelé : conditions de bandes plates.

Dans ces conditions la capacité du semiconducteur par unité de surface est donnée par l'équation (IV.10) :

$$C_{sc} = \frac{\epsilon_s \cdot \epsilon_0}{L_D} \quad (\text{F/m}^2) \quad (\text{IV.10})$$

Avec  $L_D$  la longueur de Debye exprimée en m définie dans l'équation (IV.11) :

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_s \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T}{n_{no} \cdot q}} \quad (\text{m}) \quad (\text{IV.11})$$

Par conséquent la capacité du système est connue en ce point, elle est égale à  $C_{fb}$ :

$$\frac{1}{C_{fb}} = \frac{1}{C_i} + \frac{L_D}{\epsilon_s \cdot \epsilon_0 \cdot S} \quad (\text{IV.12})$$

En comparant les courbes C-V à haute fréquence expérimentale et théorique, la densité de défauts à l'interface  $D_{it}$  peut être déterminée.

La création de cette capacité  $C_{sc}$  a pour conséquence d'abaisser la capacité totale qui va devenir inférieure à la capacité de l'isolant.

Régime de désertion ou de déplétion  $\Psi_b < \Psi_s < 0$  (c)

La tension appliquée à la grille est désormais négative et comprise entre 0 et  $\Psi_b$ . Les électrons dans le semiconducteur sont repoussés de l'interface vers le volume (Figure IV.2.1.2.d). Ce phénomène entraîne la formation d'une zone appauvrie en porteurs électriques au voisinage de l'interface métal-semiconducteur. Cette zone de désertion se comporte comme une capacité qui est en série avec la capacité de l'isolant.

La largeur de la zone de désertion  $W_D$  est définie par la relation suivante :

$$W_D = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon \cdot \psi}{d}} \quad (\text{m}) \quad (\text{IV.13})$$

La capacité en désertion  $C_D$  est approximativement égale à celle du semiconducteur et s'exprime à partir de la relation suivante :

$$C_D = \frac{\epsilon \cdot \epsilon}{W_D} \quad (\text{F/m}^2) \quad (\text{IV.14})$$

$$C_{sc} = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot \epsilon \cdot q \cdot N_d}{s}} \quad (\text{F/m}^2) \quad (\text{IV.15})$$

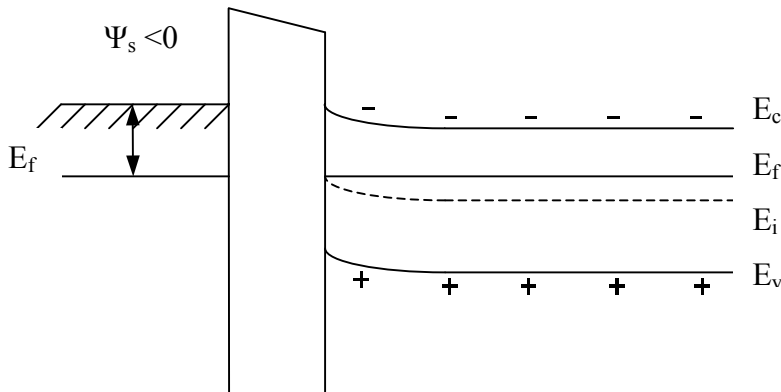


Figure IV.2.1.2.d : diagramme de bande d'une structure MIS idéale dopée n en régime de désertion

Condition de mi-gap ( $\Psi_s = \Psi_b$ ) (d)

La tension à mi-gap correspond à une polarisation de la grille alignant le niveau de Fermi avec le milieu de la bande interdite d'un semiconducteur intrinsèque. Cette valeur correspond à la frontière entre le régime de désertion et le régime de faible inversion ( $\Psi_s = \Psi_b$ ). La condition à mi-gap permet de déterminer la valeur de la charge fixe  $Q_{iso}$  dans l'isolant et la densité de charges dans l'isolant  $D_{iso}$ .

Régime en faible inversion  $\Psi_s < \Psi_b$  (e)

Lorsque la polarisation devient inférieure à  $\Psi_b$ , la densité des électrons à l'interface diminue tandis que la densité de trous (porteurs minoritaires) augmente. Quand les deux densités deviennent égales à  $n_i$ , nous sommes au début de l'inversion  $\Psi_s < \Psi_b$ . Le comportement reste identique au cas du régime de déplétion.

Régime en forte inversion  $\Psi_s < 2\Psi_b$  (g)

Passée cette polarisation de  $2\Psi_b$ , la concentration de trous (porteurs minoritaires) devient supérieure à celle des électrons (Figure IV.2.1.2.e). Une couche d'inversion se forme donc à l'interface. Pour des mesures avec des fréquences élevées (1 MHz) cette couche écrante les variations de potentiel de  $V_g$  et la zone désertée  $W_D$  atteint sa valeur maximale  $W_{D\max}$  :

$$W_{D\max} = \sqrt{\frac{4 \cdot \epsilon \cdot \epsilon \cdot k \cdot T \cdot \ln \frac{N_d}{n_i}}{q^2 \cdot N_d}} \quad (\text{m}) \quad (\text{IV.16})$$

A haute fréquence les porteurs minoritaires (trous) ne répondent plus à une petite variation de potentiel. Par conséquent la seule capacité détectable est celle occasionnée par la zone de déplétion dans le semiconducteur ( $C_{sc}$ )  $W_{D\max}$ .

$$C_{sc} = \frac{\epsilon \cdot \epsilon}{W_{D\max}} \quad (\text{F/m}^2) \quad (\text{IV.17})$$

Cette capacité  $C_{sc}$  est une constante. Par conséquent la capacité totale est aussi une constante puisque  $C_i$  est invariant. La capacité totale atteint un plateau à  $C_{\min} = C_{\text{tot}}$ .

A partir de la valeur de  $C_{\min}$  trouvée expérimentalement, la valeur de  $W_{D\max}$  peut être obtenue. Nous estimons alors le dopage  $N_d$  à l'aide de l'équation (IV.17).

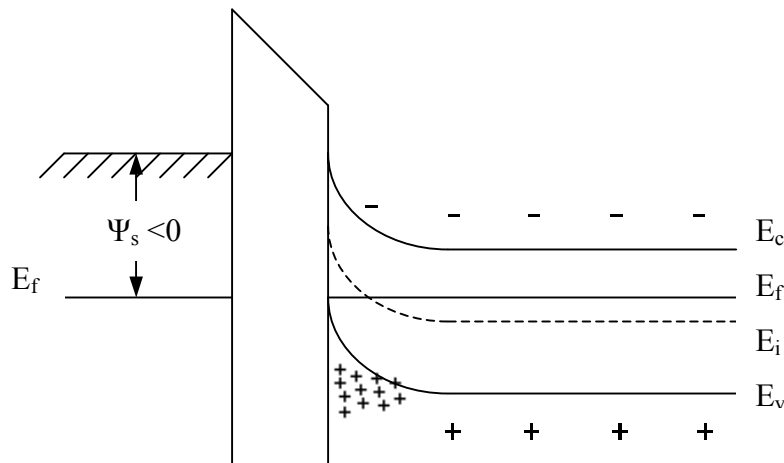


Figure IV.2.1.2.e : diagramme de bande d'une structure MIS idéale dopée n en régime d'inversion

### 4.2.2 Structure M.I.S. réelle

A partir des courbes I-V et C-V expérimentales et théoriques, plusieurs renseignements sur les caractéristiques de l'isolant et du semiconducteur peuvent être obtenus. Entre autre à partir de la courbe C-V expérimentale et théorique les paramètres suivant peuvent être déterminés :

- L'épaisseur de l'isolant (en mode accumulation).
- La densité d'états d'interfaces  $D_{it}$  (condition de bandes plates).
- La charge fixe dans l'isolant  $D_{iso}$  (condition de mi-gap).
- Le dopage du semiconducteur (en mode de forte inversion).

La courbe I-V expérimentale permet de trouver une valeur de  $\Psi_b$ , qui avec l'équation (IV.5) nous donne une estimation du dopage du substrat.

#### 4.2.2.1. Détermination en mode accumulation de l'épaisseur de l'isolant

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent la capacité mesurée sur le plateau en accumulation correspond uniquement à la capacité de l'isolant  $C_{tot}=C_i$ .

$$\frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_i \cdot S}{d_{tot}} \quad (m) \quad (IV.18)$$

La présence d'un plateau bien horizontal est le signe d'un isolant de très bonne qualité avec absence de courant de fuite.

#### 4.2.2.2. Estimation de la densité de charges fixes dans l'isolant

La densité de charges fixes dans l'isolant  $D_{iso}$  peut être déduite de la condition à *mi-gap*. Cette interprétation est fondée sur l'hypothèse que la densité d'états d'interfaces est constituée d'états accepteurs dans le *mi-gap* supérieur et d'états donneurs dans le *mi-gap* inférieur. Dans ces conditions,  $\Psi_s=\Psi_b$  et la quantité de charges à l'interface est nulle  $Q_{it}=0$ . Par conséquent l'équation (IV.4) devient :

$$V_{mgexp} - \Psi_b = \frac{Q_{sc}(\Psi_b) - Q_{iso}}{C_{iso}} \quad (IV.19)$$

La quantité de charge dans le semiconducteur  $Q_{sc}$  à  $\Psi_s=\Psi_b$  est donnée dans l'équation suivante :

$$Q_{sc} = -S \cdot \sqrt{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s \cdot q \cdot N_d \cdot \Psi_b}$$

$$(IV.20)$$

Dans le cas théorique la densité de défauts est inexistante, la quantité de charge dans l'isolant est nulle, l'équation devient :

$$V_{mgt} - \Psi_b - \Psi_{ms} \cdot C_{iso} = Q_{sc}(\Psi_b) \quad (IV.21)$$

En effectuant la différence entre les équations (19) et (21) nous obtenons l'équation (IV.22). Cette relation permet d'estimer  $Q_{iso}$  à partir des valeurs théoriques et expérimentales de la tension à mi-gap.

$$(IV.22)$$

Maintenant pour avoir la densité de charge exprimée en  $eV^{-1} \cdot m^{-3}$ , la quantité de charges  $Q_{iso}$  est divisée par la surface de la grille  $S$ ,  $d$  l'épaisseur de l'isolant et  $q$  la charge élémentaire d'un électron.

$$n_{iso} = \frac{Q_{iso}}{q \cdot S \cdot d} \quad (m^{-3}) \quad (IV.23)$$

#### 4.2.2.3. Estimation de la densité de défauts à l'interface par la condition de bandes plates

La condition aux bandes plates permet de déterminer  $D_{it}$  la densité de défauts à l'interface. Pour cela il existe deux méthodes pour calculer cette densité.

Lorsque les bandes ne sont pas courbées, les électrons et les trous ne peuvent pas s'accumuler à l'interface isolant-semiconducteur. Le potentiel de surface est égal à zéro et la quantité de charges dans le semiconducteur est nulle,  $Q_{sc}=0$  quand  $\Psi_s=0$ .

##### Méthode de la capacité

Dans le cas théorique, il n'y a pas d'états d'interface  $Q_{it}=0$  et la charge dans l'isolant est nulle  $Q_{iso}=0$ . Par conséquent l'équation (IV.4) s'écrit :

$$V_{fbth} - \Psi_{ms} = \Psi_{iso} \quad \text{et} \quad \Psi_{fbth} = \Psi_{ms} \quad (IV.24)$$

Dans la pratique,  $Q_{iso}$  et  $Q_{it}$  sont différents de zéro et l'équation (IV.4) s'écrit<sup>[6]</sup> :

$$V_{fbexp} - V_{fbth}) \cdot C_{iso} = -Q_{it}(0) - Q_{iso} \quad (IV.25)$$

En faisant la différence entre les équations (24) et (25), nous obtenons l'équation (IV.26) :

$$V_{fbexp} - V_{fbth}) = \frac{-Q_{it}(0) + Q_{iso}}{C_{iso}} \quad (IV.26)$$

Connaissant la valeur de  $Q_{iso}$  calculée précédemment,  $Q_{it}$  (en C) peut être déterminée ainsi que  $D_{it}$  la densité à l'interface (en  $eV^{-1} \cdot m^{-2}$ ) en divisant  $Q_{it}$  par le produit de la surface de la grille (S) par la charge élémentaire  $q$ .

### Méthode de la conductance

L'autre méthode utilise la courbe représentant la conductance en fonction de la tension (G-V). La caractéristique G-V typique d'une structure MIS présente un pic de conductance  $G_p$ . Ce pic résulte de l'échange des charges entre les états. Les constantes de temps lors des échanges augmentent avec la hauteur de ce pic. La pente de la conductance en fonction de la tension découle de l'échange des porteurs entre le substrat de Si et les pièges à l'interface. La densité de pièges à l'interface peut être estimée à l'aide de l'équation suivante :

$$(IV.27)$$

où  $f_D$  est une fonction universelle prenant une valeur de 0,12 à 0,4.  $C_p$  et  $G_p$  sont respectivement la capacité et la conductance correspondant au pic de la courbe G-V.  $C_a$  est la capacité mesurée sur le plateau en régime d'accumulation.

#### **4.2.2.4. Estimation du dopage du semiconducteur à partir du mode en forte inversion**

Le dopage du semiconducteur peut être déterminé à partir du plateau en forte inversion. A l'aide des équations 16 et 17, la valeur du dopage  $N_d$  est estimée.

## **4.3 Etat de l'art**

Ce paragraphe a pour ambition de donner au lecteur les principaux résultats obtenus sur les propriétés électriques de couches de  $CaF_2$  épitaxiées sur du Si(111). Les premiers résultats apparaissent vers le début des années 1980, quand suite aux travaux d'équipes américaines<sup>[7,8]</sup>



sur des structures MIS comprenant du  $\text{CaF}_2$ . Les couches de  $\text{CaF}_2$  étudiées alors sont des couches épaisses et monocristallines, de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres.

En 1987, *R.W. Fathauer* et *L.J. Schowalter*<sup>[3]</sup> s'intéressent aux mesures I-V et C-V d'une seule couche épaisse de  $\text{CaF}_2$  nanocristalline déposée à température ambiante sur du Si(111). Le contact électrique face avant est assuré par des plots en aluminium (Al). Les mesures électriques sont réalisées à différentes températures, de  $-85^\circ\text{C}$  jusqu'à la température ambiante.

Les auteurs montrent des courbes I-V en fonction de la température présentant des tensions de « claquage réversible ». Ils définissent la tension de « claquage » sur une courbe I-V comme étant la tension à partir de laquelle le courant présente une augmentation exponentielle. De plus ils emploient le terme : « réversible » pour indiquer que les mesures I-V suivant et précédant le « claquage » sont identiques. A l'inverse les structures MIS composées de  $\text{SiO}_2$  ne présentent pas de « claquage réversible ». Les mesures I-V suivant le « claquage » présentent des courants électriques plus importants que ceux mesurés avant le « claquage ».

Les courbes I-V montrent une diminution de la tension de « claquage réversible » en fonction de la température. Cette tension représente un champ électrique de  $1,1 \cdot 10^8 \text{ V.m}^{-1}$  appliqué aux bornes de la couche de  $\text{CaF}_2$ . Cette valeur est quatre fois plus petite que la tension de claquage du  $\text{SiO}_2$ . Sans mentionner l'existence de deux types d'interfaces Si/ $\text{CaF}_2$  (type A et B), les auteurs évoquent à l'interface isolant-semiconducteur le « *pinning* » ou épinglage du niveau de Fermi à la limite supérieure de la bande de valence. Selon les auteurs, ce processus résulte de la substitution à l'interface du  $\text{CaF}_2$  par du CaO. Le fluor étant très réactif, il suffit lors d'un recuit ou d'un bombardement électronique d'avoir du dioxygène pour que l'échange se réalise.

Au début des années 1990, *C-C. Cho et al*<sup>[5,9]</sup> observent une corrélation entre les deux types d'organisation à l'interface (type A et B : voir chapitre 3) et les mesures électriques C-V. Pour cela ils étudient l'influence de la température de croissance sur les propriétés électriques et sur la qualité cristalline des échantillons. La température de transition entre les deux types d'interfaces se situe autour de  $400^\circ\text{C}$ . En dessous de cette température, la capacité montre une évolution correspondant à une structure MIS. Au dessus de  $400^\circ\text{C}$ , la modulation s'atténue et à partir de  $550^\circ\text{C}$ , ils obtiennent une courbe C-V totalement horizontale.

La diffraction des rayons X révèle une amélioration de la qualité cristalline avec la température de croissance jusqu' à  $700^\circ\text{C}$ . A partir de cette température, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction traduit une détérioration de la couche de  $\text{CaF}_2$ .

Les différences observées sur les courbes C-V d'un type A et d'un type B proviennent de la très grande densité de défauts rencontrée à l'interface Si-CaF<sub>2</sub> de type B ( $D_{it} > 10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Cette importante densité de défauts à l'interface de type B résulte des liaisons formant cette interface. En effet dans ce type d'interface, un plan entier d'atomes de F disparaît, ce qui a pour conséquence de laisser un nombre important (une sur deux) de liaisons de Si insaturées ou pendantes. Ces liaisons peuvent soit se rattacher à un autre atome de Ca ou alors rester insaturées et former des défauts. Ces derniers engendrent des états d'interface qui peuvent « piéger » des électrons.

Pour obtenir une qualité cristalline proche de celle du monocristal tout en conservant une interface de type A, C-C. Cho préconise une croissance avec une rampe de température. Un dépôt de CaF<sub>2</sub> à une température inférieure à 400°C à l'interface évite le mélange des éléments déposés avec ceux du substrat, de même il empêche la détérioration du film déposé. L'autre solution envisageable est de recuire sous un mélange gazeux contenant 10% de dihydrogène (H<sub>2</sub>) pour 90% de diazote (N<sub>2</sub>) appelé « *forming gas* ». En effet il a été montré que les atomes d'hydrogène passivent les liaisons pendantes du Si et du Ca.

Remarquons que les échantillons étudiés par C-C. Cho ont des épaisseurs supérieures à la centaine de nanomètres et le flux de CaF<sub>2</sub> utilisé est de 0,067 nm/s.

#### 4.4 Descriptif du dispositif expérimental

Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, les mesures électriques en particulier les mesures I-V présentent une grande sensibilité aux conditions de mesure. C'est pour cette raison qu'il est intéressant d'effectuer des mesures en fonction du temps. Ces mesures vont nous permettre de mieux comprendre les caractéristiques obtenues.

Pour effectuer les mesures électriques, un banc de mesure intégrant quatre portes pointes avec des déplacements micrométriques dans les trois directions de l'espace est utilisé. Une binoculaire permet d'aligner la pointe avec le plot à mesurer (voir description des échantillons page suivante) et un porte échantillon maintenu en place par dépression. Les pointes utilisées pour prendre les contacts sont élaborées à partir d'un fil de tungstène (W) de 20 mm de long et d'un diamètre de 0,2 mm. Ce fil est aminci par attaque électrolytique dans une solution à base de soude (*D71 Presi* : Grenoble). Elle est légèrement courbée pour éviter le perçage des plots. Le schéma du banc de mesure et de l'électronique associée sont présentés dans la figure IV.4.a.

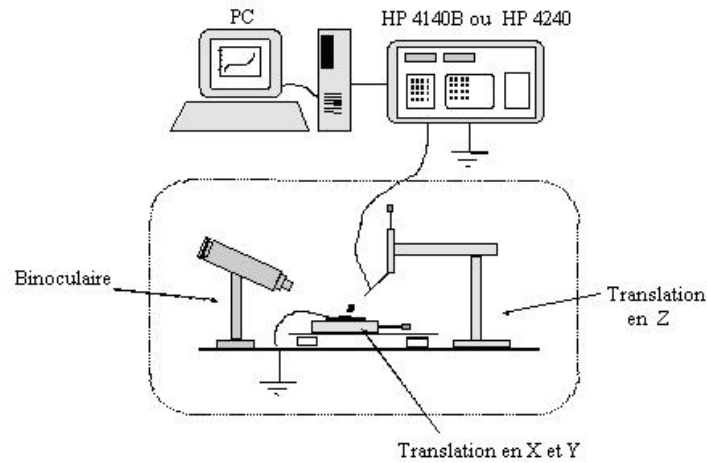


Figure IV.4.a : représentation schématique du dispositif expérimental pour les mesures électriques

Les mesures électriques sont assurées par deux appareils : un pico-ampèremètre (*HP4140B*) permettant de mesurer l'intensité du courant en fonction de la tension (I-V) ou en fonction de la tension et du temps (I-t-V), et un pico-capacimètre (*HP4240*) pour les mesures de la capacité en fonction de la tension (C-V) et de la conductance en fonction de la tension (G-V). Dans les deux cas les programmes de pilotage en langage orienté objet (*HPVEE*) développés au laboratoire permettent un contrôle optimum de ces deux appareils de mesures.

#### Elaboration des plots métalliques

Pour caractériser électriquement nos échantillons, nous avons élaboré des structures MIS en déposant des plots métalliques d'aluminium ou d'or sur la surface. Ces plots cylindriques d'un diamètre compris entre 150  $\mu\text{m}$  et 800  $\mu\text{m}$  sont déposés au moyen de l'évaporateur décrit dans le deuxième chapitre (page 29). L'épaisseur mesurée en AFM est de 130 nm. Cette épaisseur doit être suffisamment importante pour éviter que la pointe ne perce les couches déposées. A cause des effets d'ombrage engendrés par le masque et de l'arrachement des bords du plot au moment du retrait de celui-ci, la taille des plots, mesurée avec un microscope optique, est définie avec une incertitude de 10%.

Le contact électrique face avant est pris au moyen de la pointe en tungstène sur le plot métallique. Cette pointe est reliée à une des bornes de l'appareil de mesure (ampèremètre ou capacimètre). L'autre borne de l'appareil, en l'occurrence la masse, est prise sur la face arrière du substrat. Ce contact est réalisé en collant la face arrière de l'échantillon sur une plaquette de cuivre avec de la laque d'argent. Le contact est ensuite pris sur le cuivre. La figure IV.4.b schématise le montage de mesure.

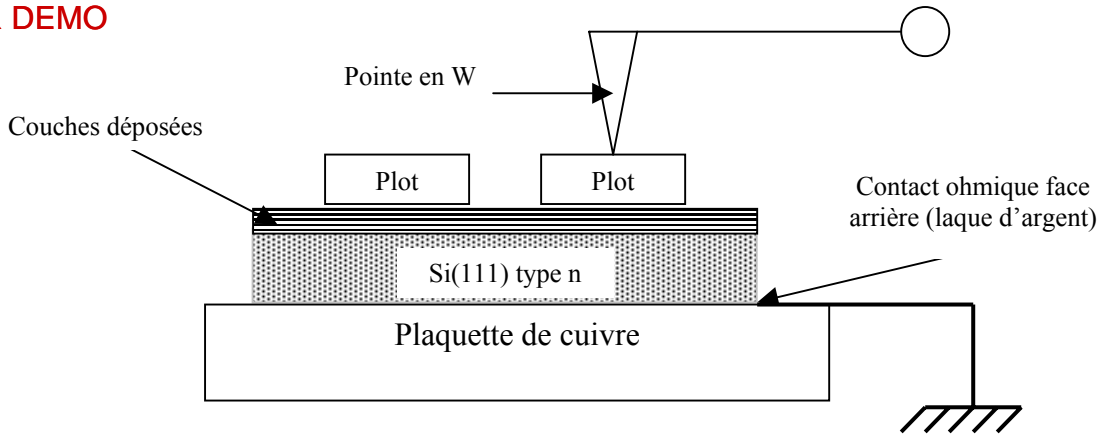


Figure IV.4.b : représentation schématique des échantillons caractérisés électriquement

Procédure de mesure

Les appareils de mesure C-V et I-V pilotés par un ordinateur permettent d'effectuer les mesures avec deux programmes différents. Le premier programme permet de tracer l'intensité du courant ou la capacité en fonction de la tension appliquée, le deuxième permet d'enregistrer les variations temporelles de l'intensité ou de la capacité suite à une variation brusque de la tension (pas de tension). Ces mesures sont appelées I-t-V pour l'intensité et C-t-V pour la capacité. La figure IV.4.c représente le chronogramme de la tension en fonction du temps pour les deux modes d'acquisition utilisés.

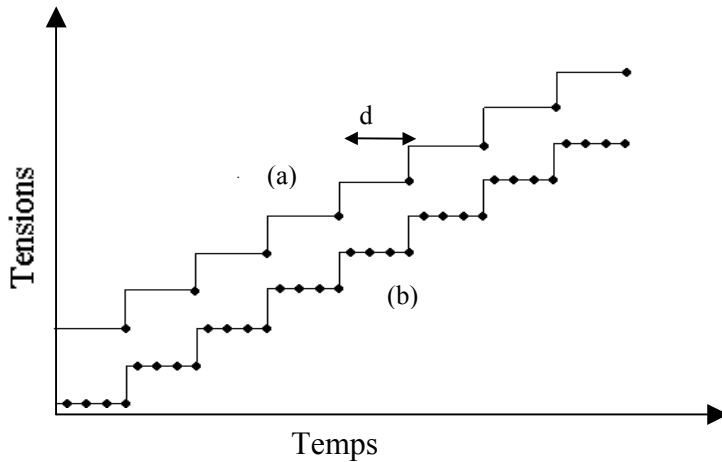


Figure IV.4.c : chronogramme de la tension appliquée en fonction du temps suivant le mode d'acquisition (a) ou (b) : un cercle noir représente une mesure. Le mode (a) enregistre l'intensité en fonction du temps et le mode (b) enregistre la variation de l'intensité en fonction du temps pour chaque pas de tension.

Les réponses obtenues en fonction du mode de mesure, et en particulier avec le mode (a), diffèrent suivant le délai **d** entre chaque pas de tension. Le second mode de mesure est particulièrement intéressant pour savoir si la mesure effectuée représente un état stable.

## 4.5 Résultats expérimentaux

### 4.5.1 Les hétérostructures (CaF<sub>2</sub>/Si)<sub>n</sub>

Notre étude commence par les hétérostructures formées d'un empilement de 50 périodes de Si et de CaF<sub>2</sub>. Ces structures pour les raisons expliquées dans le chapitre précédent sont réalisées à température ambiante. La croissance à cette température engendre des couches nanocristallines. Ce travail commencé par *S.M*<sup>[10]</sup> dans le cadre de sa thèse avait pour but la compréhension du transport électrique dans ces multicouches pour la réalisation de diodes électroluminescentes et de structures à effet tunnel résonnant fonctionnant à température ambiante. Les hétérostructures étudiées ici sont composées d'un empilement de Si et de CaF<sub>2</sub> dont l'épaisseur de chaque couche est inférieure à 2 nm.

Les caractéristiques I-V et C-V sont données ci-après. Une représentation logarithmique des courbes I-V a été choisie pour une meilleure visualisation car le courant varie de plusieurs décades.

#### 4.5.1.1 Mesures I-V

La figure IV.5.1.1.a présente le résultat d'une mesure I-t-V sur l'échantillon n°321 comprenant un empilement de 50 périodes de couches de Si et de CaF<sub>2</sub> d'épaisseur 1,6 nm chacune.

Les courbes I-V montrent des niveaux de courant faibles : pour une tension de 0,8 V appliquée à la structure, le courant mesuré pour un plot d'un diamètre de 600 μm n'excède pas la dizaine de picoampères, soit une densité de courant de  $3,5 \cdot 10^{-5}$  A/m<sup>2</sup>.

Nous remarquons sur le tracé logarithmique la coexistence de trois régions distinctes : la polarisation directe (0,2 V à +2 V), la polarisation inverse (0,2 V à -1,2 V) et le régime de forte inversion (-1,2 V à -2 V). Cette caractéristique I-V est tout à fait comparable à celle obtenue avec une structure MIS. Nous pouvons dire que ces multipuits composés de couches de CaF<sub>2</sub> supérieures à 1 nm se comportent comme des isolants. On peut aussi remarquer les effets dynamiques qui seront détaillés plus loin. En effet, un balayage plus rapide de la tension décale le minimum de courant. Malgré le caractère nanocristallin de ces structures, leurs propriétés électriques sont comparables à celle d'un isolant.

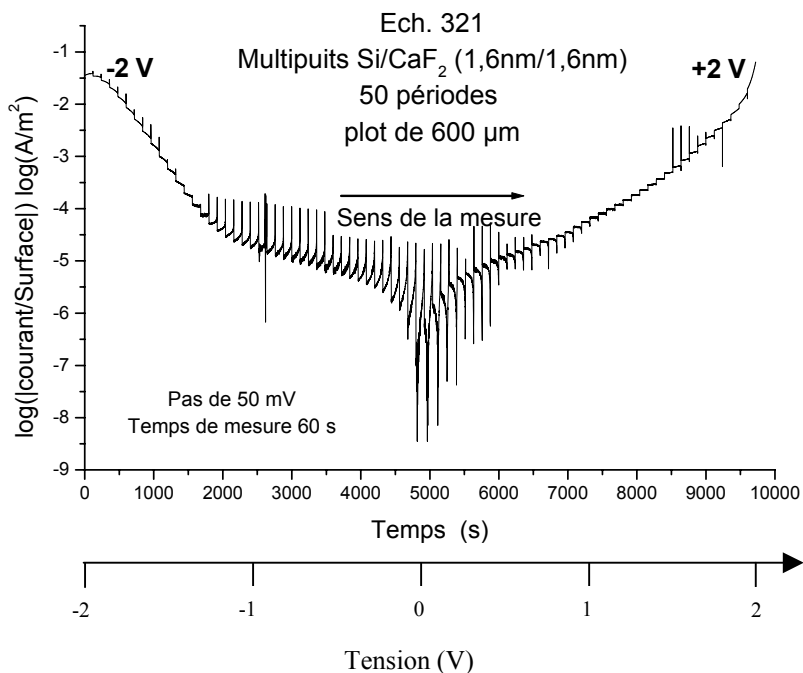


Figure IV.5.1.1.a : densité de courant en fonction du temps ou de la tension d'un multipuits (Si/CaF<sub>2</sub>)<sub>50</sub>

#### 4.5.1.2 Mesures C-V et G-V

Les mesures C-V montrent une modulation de la capacité comme dans le cas d'une structure MIS. La figure IV.5.1.2.a montre que les mesures C-V sont moins dépendantes du temps et des conditions de mesures que les mesure I-V. Les densités de défauts à l'interface  $D_{it}$  peuvent donc être déterminées.

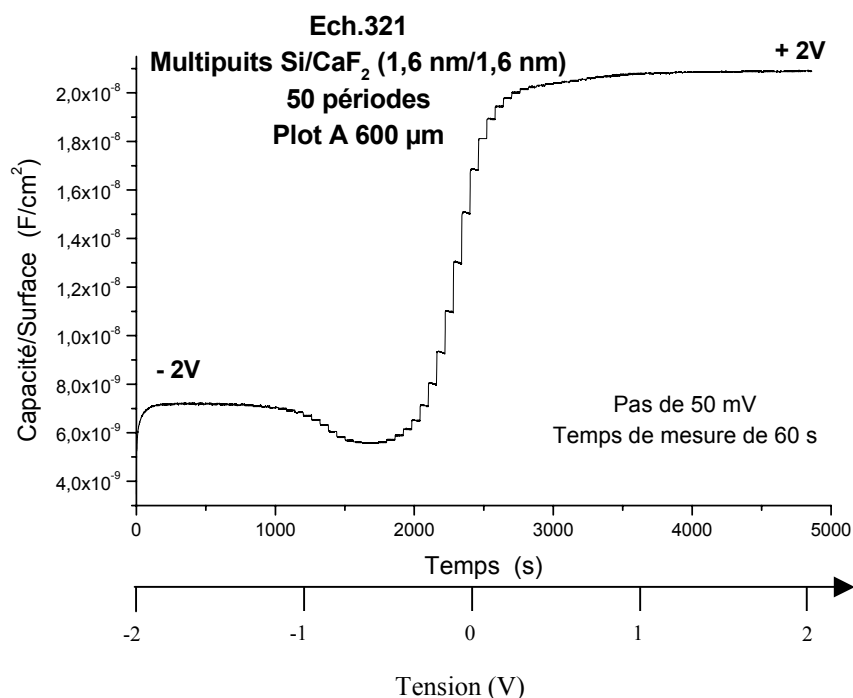


Figure IV.5.1.2.a : capacité en fonction du temps ou de la tension d'un multipuits (Si/CaF<sub>2</sub>)<sub>50</sub>

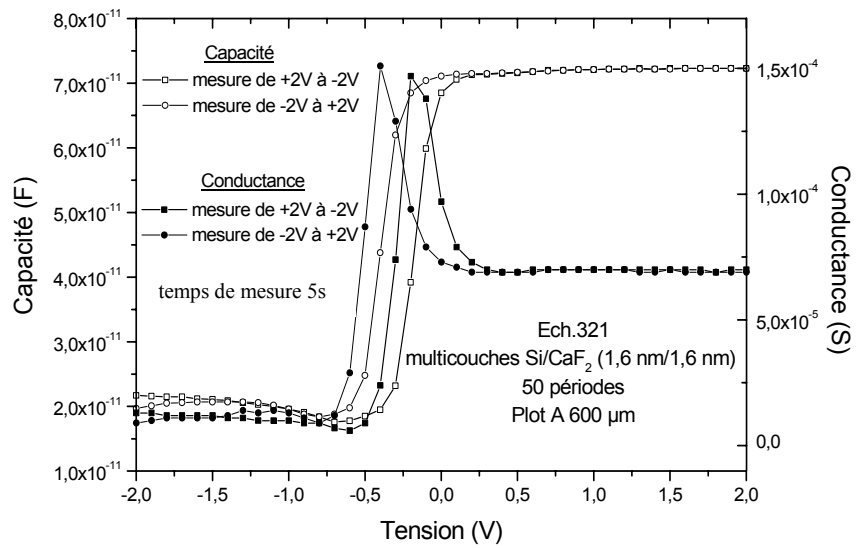


Figure IV.5.1.2.b : capacité et conductance en fonction de la tension d'un multipuits de 50 périodes de Si/CaF<sub>2</sub>

Les densités de défauts à l'interface isolant-semiconducteur dans les deux directions de balayage de la tension sont déduites à l'aide de ces courbes (figure IV.2.1.2.b) et de l'équation (IV.27). La mesure avec un balayage de  $-2V$  à  $+2V$  appelée mesure en direct montre une densité de défauts  $D_{it}$  supérieure à celle mesurée en inverse de  $+2V$  à  $-2V$ . Par conséquent la mesure en direct va plus facilement charger les défauts à l'interface Si/CaF<sub>2</sub> que la mesure en inverse. En effet une mesure dans le sens direct se termine par une tension positive correspondant au mode en accumulation. Dans ce mode on trouve une grande densité d'électrons à l'interface qui vont pouvoir charger un maximum de défauts et augmenter  $D_{it}$ . Les valeurs trouvées expérimentalement sont résumées dans le tableau suivant (Tab.IV.5.1.2.a). L'intervalle entre les deux densités calculées résulte directement de l'incertitude sur  $f_D$ .

Sens du balayage	Densité de défauts à l'interface $D_{it}$
Mesure en direct $-2 V$ à $+2 V$	$8,7 \cdot 10^{15} - 2,9 \cdot 10^{16} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
Mesure en inverse $+2 V$ à $-2 V$	$2,8 \cdot 10^{15} - 9,4 \cdot 10^{15} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

Tableau IV.5.1.2.a : Densité de défauts déterminés expérimentalement pour l'échantillon 321

Les mesures C-V en fonction de la température ont été réalisées au laboratoire de microélectronique d'Athènes, elles sont présentées dans la figure IV.5.1.2.c. L'échantillon caractérisé comprend 50 périodes de Si(1,6 nm)/CaF<sub>2</sub>(1,4 nm). Les mesures C-V commencent

et finissent à la tension de +4 V en effectuant un aller-retour jusqu'à -4 V avec un pas de 10 mV.

Ces caractéristiques montrent une diminution de la capacité en accumulation lorsque la température chute de 320 K à 220 K. De même, plus la température est basse et plus la transition entre les régimes accumulation et inversion est lente. En considérant la densité d'états à l'interface entre le Si et la structure multicouche Si/CaF<sub>2</sub>, ce phénomène peut être expliqué. A basse température le niveau de Fermi pour un substrat de Si dopé n se déplace vers la bande de conduction, par conséquent tous les états se trouvant en dessous se remplissent d'électrons. Si la densité d'états est grande, une zone d'inversion se forme à une tension inférieure à celle trouvée à température ambiante. Ce comportement est caractéristique des systèmes comprenant des densités d'états d'interface de l'ordre de 10<sup>15</sup> à 10<sup>16</sup> eV<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>; ce qui correspond tout à fait à nos échantillons.

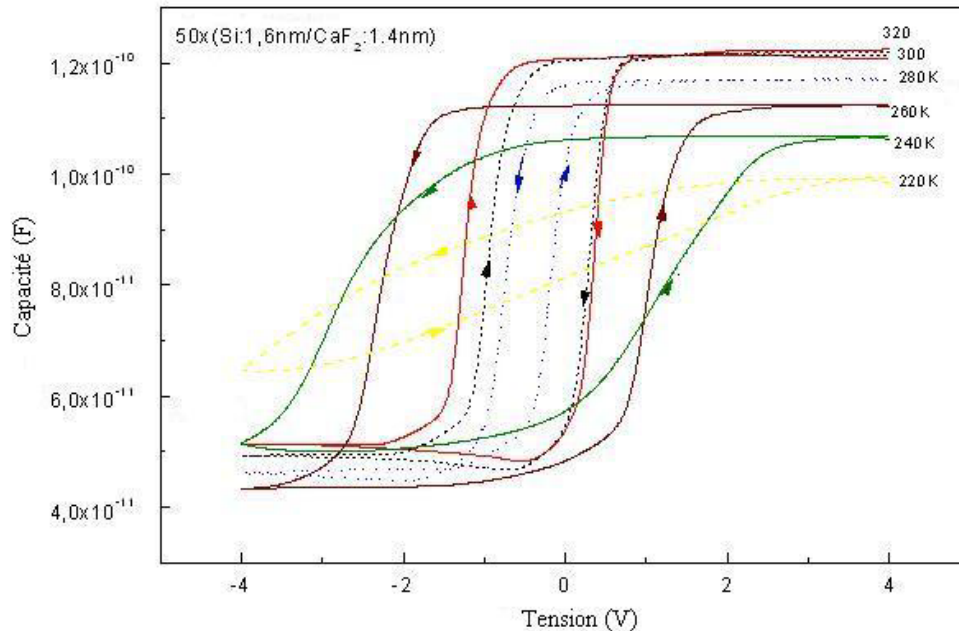


Figure IV.5.1.2.c : mesures de -4 V à +4 V aller-retour avec une vitesse de balayage de 10 mV/s de la capacité en fonction de la tension (C-V) d'un multicouche Si(1,6 nm)/CaF<sub>2</sub>(1,4 nm) à différentes températures

### L'électroluminescence des multipuits Si/CaF<sub>2</sub>

Pour conclure ce paragraphe, nous souhaitons présenter quelques résultats sur l'électroluminescence. Ce travail a été effectué en étroite collaboration avec le centre de Microélectronique d'Athènes<sup>[11,12]</sup> (IMEL). Nous avons réalisé des diodes électroluminescentes à partir de multipuits de Si/CaF<sub>2</sub> du type (Si : 1,5 nm/CaF<sub>2</sub> : 0,6 nm)<sub>50</sub> contenant 50 ou 100 périodes. Une structure méssa est constituée d'un plot métallique d'or semi-transparent ou d'ITO obtenue par la technique de *lift-off* et d'un contact ohmique face



arrière. Un signal d'électroluminescence est observée en polarisation directe pour des tensions supérieures à 4-5 V. La Figure IV.5.1.2.d montre à la fois les spectres d'électroluminescence et de photoluminescence. Les deux spectres sont enregistrés dans les mêmes conditions et il apparaît que cette électroluminescence possède un rendement de 0,01 % comparable à celui de la photoluminescence. De plus ces deux courbes possèdent des maxima à peu près aux mêmes longueurs d'onde ce qui semble confirmer que ces deux mécanismes d'émission sont similaires. Ces résultats réaffirment l'intérêt que nous portons aux mesures électriques sur ces échantillons.

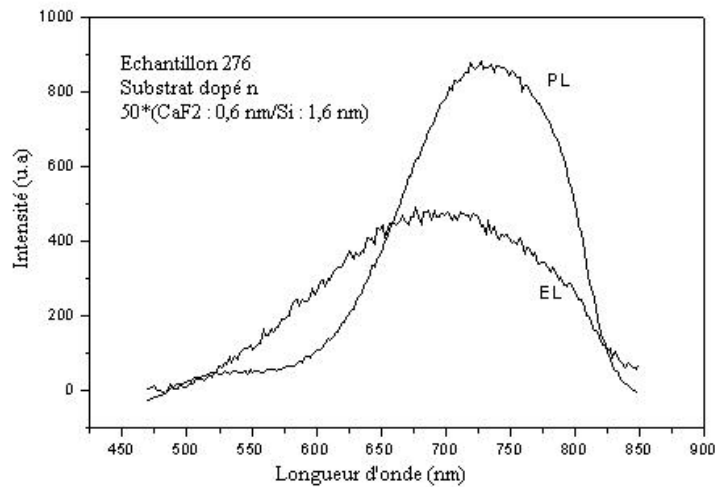


Figure IV.5.1.2.d : spectres d'électroluminescence et de photoluminescence d'un multipuits de 50 périodes.

#### 4.5.2 Les structures MIS formées d'une seule couche de CaF<sub>2</sub>

La compréhension des mécanismes de conduction s'est avérée complexe dans le cas des multicouches. Dans le but de mieux comprendre le transport dans des multipuits Si/CaF<sub>2</sub> des échantillons comprenant une seule couche de CaF<sub>2</sub> épitaxiée sur du Si(111) ont été réalisés. L'étude présentée ici consiste à comparer les propriétés électriques entre des couches de CaF<sub>2</sub> monocristallines et polycristallines. Les propriétés de transport dans ces couches simples de CaF<sub>2</sub> sont déterminées à partir des mesures I-V et C-V.

##### 4.5.2.1 Mesures I-V

###### Une couche monocristalline de CaF<sub>2</sub> (T<sub>S</sub>=650°C)

Les plots métalliques utilisés dans ce travail sont en aluminium ou en or. L'étude des mesures I-V pour une seule couche de CaF<sub>2</sub> montre une forte dépendance des conditions de mesure. Dans le cas d'une couche monocristalline de 18 nm de CaF<sub>2</sub>, la forme des courbes dépend grandement du sens de mesure. Les substrats utilisés sont tous dopés n. Comme nous pouvons le voir dans la figure IV.5.2.1.a, le courant minimum ne correspond pas à la tension

zéro et varie suivant le sens de mesure. Pour un balayage de  $-5\text{ V}$  à  $+5\text{ V}$ , le courant change de signe autour de  $+2\text{ V}$ . Contrairement au sens de mesure, le temps entre l'application de la tension et la mesure du courant décale peu le passage à zéro du courant.

A première vue les courbes peuvent paraître très asymétriques. Mais si on mesure le courant en fonction du temps, on s'aperçoit que le temps permettant d'avoir un état stable s'avère très long (supérieur à  $60\text{ s}$ ).

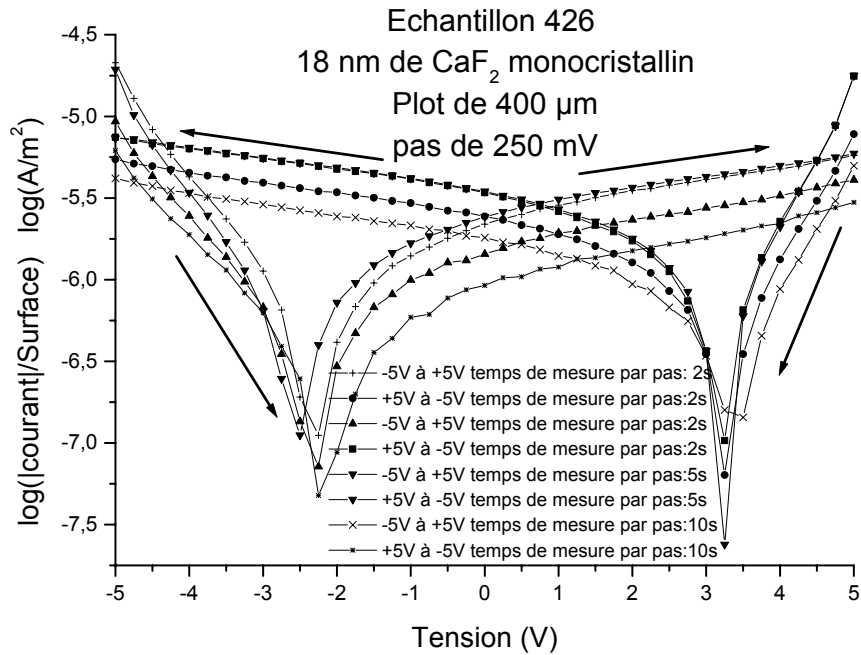


Figure IV.5.2.1.a : courbes représentant la densité de courant en fonction de la tension avec différents balayages de la tension (2s, 5s et 10s) d'une couche de 18 nm de  $\text{CaF}_2$  monocristallin plots en Al

Les figures IV.5.2.1.b et IV.5.2.1.c représentent les caractéristiques en fonction du temps de  $0\text{ V}$  à  $-5\text{ V}$  et de  $0\text{ V}$  à  $+5\text{ V}$  mesurées avec un pas de  $250\text{ mV}$  et en utilisant toujours des plots d'aluminium.

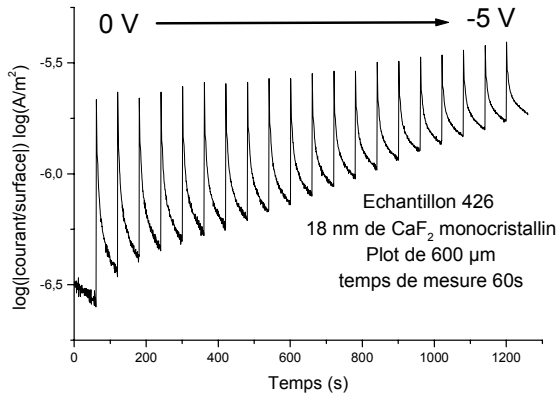


Figure IV.5.2.1.b : densité de courant en fonction du temps de 0 V à -5 V d'une couche de 18 nm de CaF<sub>2</sub>

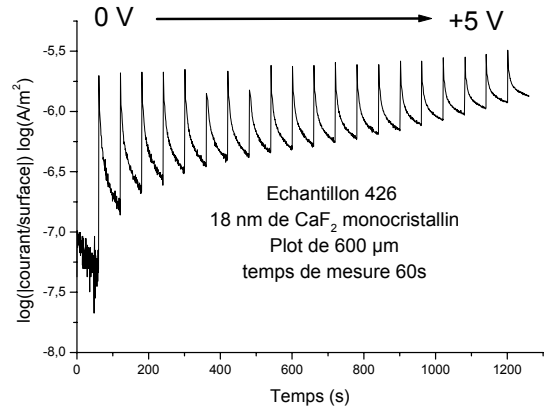


Figure IV.5.2.1.c : densité de courant en fonction du temps de 0 V à +5 V d'une couche de 18 nm de CaF<sub>2</sub>

Les mesures effectuées pour chaque pas de tension rappellent fortement celles obtenues lors de la charge d'un condensateur. Pour les caractéristiques I-V en fonction du temps en inverse (0 V à -5 V) et en direct (0 V à +5 V), la forme de la décroissance de la densité de courant en fonction du temps varie suivant la tension appliquée : les constantes de temps caractérisant la décroissance diminuent lorsque la polarisation augmente. Cet effet est en grande partie attribué à la résistance de la couche de CaF<sub>2</sub> qui sera estimée par la suite. En effet la constante de temps  $\tau$  d'un circuit RC est définie par le produit de la résistance par la capacité, si la résistance est très grande comme dans notre cas,  $\tau$  sera très grand.

A partir de ces caractéristiques électriques, il est difficile de visualiser les différents régimes d'une structure MIS. Le temps de relaxation excessivement long (plusieurs dizaines de minutes) ne permet pas d'obtenir une courbe I-V à l'état stable et indépendante des conditions de mesure. Il existe pourtant une solution pour obtenir la courbe à l'état stable : c'est de déterminer sur une courbe du courant en fonction du temps pour chaque pas de tension l'état stable et de le reporter sur un graphe I-V. Pour trouver le courant à l'état stable après chaque pas de tension, la décroissance du courant en fonction du temps est ajustée avec une équation exponentielle décroissante (équation IV.28) contenant deux composantes décroissantes, une rapide (environ 10 s) et une lente (plusieurs heures). Cette équation équivaut à un circuit composé de deux capacités en série avec une résistance en parallèle sur chacune d'entre elles.

$$I(t) = I_0 + I_1 \cdot \exp\left(\frac{-t}{b_1}\right) + I_2 \cdot \exp\left(\frac{-t}{b_2}\right) \quad \text{avec } b_1 \ll b_2 \quad (\text{IV.28})$$

La valeur de  $I_0$  déduite de l'équation (IV.28) correspond à l'intensité à l'état stable. A partir des différentes valeurs de  $I_0$  trouvées pour chaque pas de tension, la courbe I-V résultante est

présentée dans la figure IV.5.2.1.d. Cette courbe correspond à la caractéristique I-V à l'état stable affranchie des effets engendrés par les conditions de mesure.

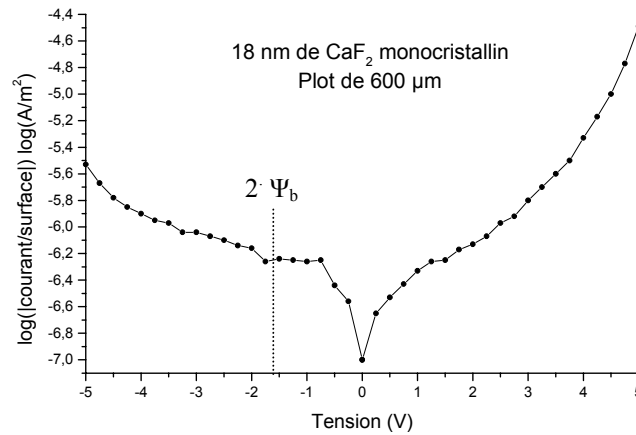


Figure IV.5.2.1.d : courbe représentant la densité de courant en fonction de la tension à l'état stable d'une couche de 18 nm de CaF<sub>2</sub> monocristallin

Sur cette courbe, les trois régimes d'une structure MIS sont visibles, par conséquent il est théoriquement possible de déterminer la valeur de  $\Psi_b$  et donc le dopage du substrat.

Néanmoins on remarque que la valeur de  $\Psi_b$  trouvée est très grande ( $\Psi_b=0,65$  V) ce qui correspond d'après l'équation (IV.5) à un dopage de l'ordre de  $1 \cdot 10^{37}$  porteurs par m<sup>3</sup> : ce qui est bien évidemment impossible.

Ce résultat peut être expliqué par un « épingleage » des états d'interfaces entre les couches de Si et de CaF<sub>2</sub> lors de la croissance du CaF<sub>2</sub> sur le Si.

#### Couche nanocristalline de CaF<sub>2</sub> ( $T_s=T_{Amb}$ )

A présent nous considérons une couche de 18 nm de CaF<sub>2</sub> élaborée à température ambiante sur un substrat de type n avec une résistivité comprise entre 10 et 30  $\Omega \cdot m^{-1}$ . Les caractéristiques présentées sur la figure IV.5.2.1.e présentent encore une forte dépendance aux conditions de mesure. Il faut aussi noter la présence d'un effet de résistance différentielle négative (RDN) en mode inverse. Cet effet a été mis en évidence la première fois par *S.M*<sup>[9]</sup>. Il s'est avéré par la suite que ce n'était pas une véritable RDN mais un effet produit par les effets dynamiques et par les conditions de mesures<sup>[13,14]</sup> (vitesse de balayage, pas, etc..). L'analyse temporelle des mesures I-V donne une explication de l'apparition de la RDN. Les mesures obtenues en fonction du temps donnent d'importants transitoires, le pic de courant peut être 100 fois supérieur à la valeur du courant après la relaxation. Cette décroissance du courant peut être modélisée par deux exponentielles décroissantes : une rapide et une autre

lente. Un autre résultat abonde dans ce sens : c'est la forte dépendance des conditions de mesures sur la forme de la RDN. Par conséquent le caractère non permanent de la RDN est plutôt lié au stockage d'une charge électrique dans des défauts de la structure.

Ce phénomène qui n'est pas observé dans le cas d'une couche monocristalline est présent uniquement lors du balayage en tension de +2,5 V à -2,5 V. Plus le temps entre l'application de la tension et la mesure est grand, plus le rapport pic sur vallée de la RDN est important. De plus la position de la RDN se décale vers les grandes tensions lorsque la vitesse de balayage augmente. Ces mesures montrent que cette RDN n'est qu'un effet dynamique occasionné par l'accumulation de charges dans des défauts ou des joints de grains.

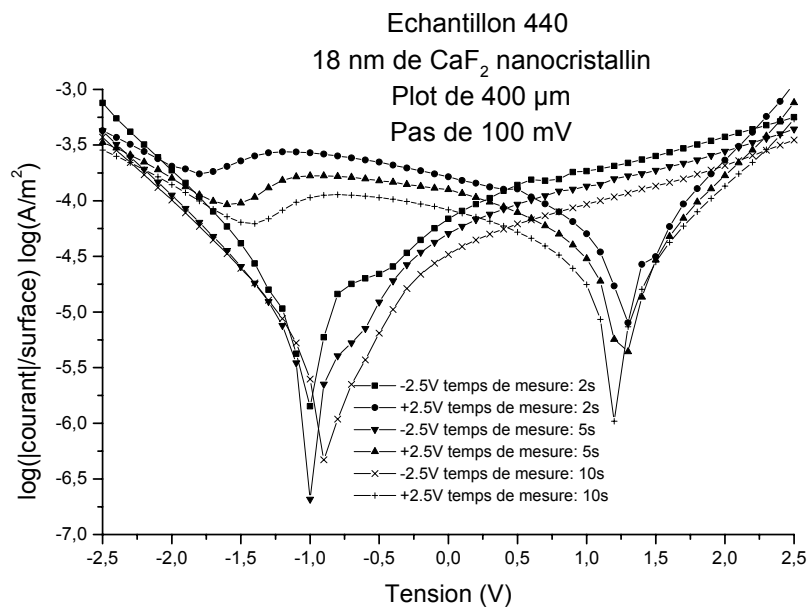


Figure IV.5.2.1.e : courbes représentant la densité de courant en fonction de la tension avec différents temps de mesure entre chaque pas de tension (2 s, 5 s et 10 s) d'une couche de 18 nm de CaF<sub>2</sub> nanocristallin plot en Al

Une étude complémentaire est effectuée en se focalisant uniquement dans la région d'inversion (de 0V à -2V). La figure IV.5.2.1.f représente des mesures de 0V à -2V et de 0V à +2V avec différents temps de latence entre chaque pas de mesure (1s, 2s, 5s, 10s et 20s).

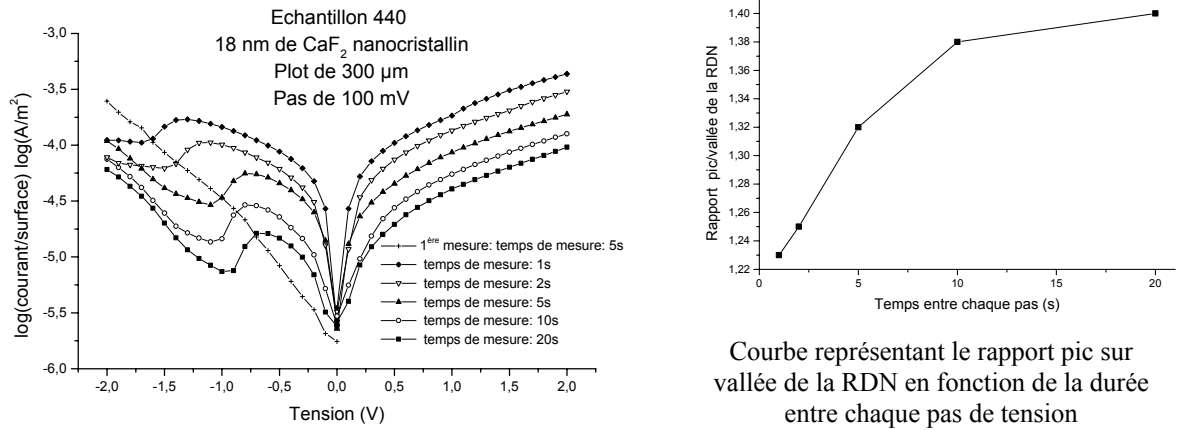


Figure IV.5.2.1.f : courbes représentant la densité de courant en fonction de la tension avec différents temps de mesure entre chaque pas tension (2s, 5s, 10s et 20s) d'une couche de 18nm de CaF<sub>2</sub> nanocristallin Plot en Al

Précisons tout de même qu'entre chaque mesure l'échantillon est « déchargé » en lui appliquant une tension nulle à ses bornes. Tout d'abord la première mesure de 0V à -2V effectuée ne montre pas de RDN : ce phénomène a été observé sur plusieurs plots. Par contre les mesures suivantes de 0V à -2V présentent une RDN même après plusieurs heures de décharge. Cette RDN se décale vers les tensions élevées lorsque le temps de mesure entre chaque pas diminue. Ce phénomène montre bien qu'il ne s'agit pas d'une véritable RDN. Le rapport des densités de courant entre le pic et le minimum ou la vallée augmente lorsqu'on accroît le temps entre chaque saut de tension. La densité de courant diminue lorsque le temps de mesure augmente. Ce comportement est le signe d'effets dynamiques et montre que nous ne mesurons pas un état stable. Ce processus qui n'existe pas dans une couche de CaF<sub>2</sub> monocristalline est attribué à l'état nanocristallin, caractérisé par des grains de taille nanométrique et des joints de grains. Dans ce type de structure le nombre de défauts (dislocations ; lacunes ; liaisons pendantes) est plus important que dans une structure cristalline. Ces défauts se comportent comme des « pièges » à électrons qui se chargent facilement lors de la mesure électrique. Cependant leur « dé-piégeage » est difficile, il faut attendre plusieurs jours avant de pouvoir mesurer un courant nul.

Le changement de pente de la décroissance du courant en fonction du temps est comparable à celui observé dans l'échantillon de même épaisseur monocristallin.

La caractéristique I-V à l'état stable est déduite des figures IV.5.2.1.g et IV.5.2.1.h en appliquant la même procédure que pour une couche monocristalline. La courbe ainsi obtenue présentée dans la figure IV.5.2.1.i montre les différents modes d'une structure MIS. Cette

fois-ci il y a moins de défauts à l'interface et les différents régimes d'une structure MIS sont observés. L'estimation du dopage du silicium est désormais possible.

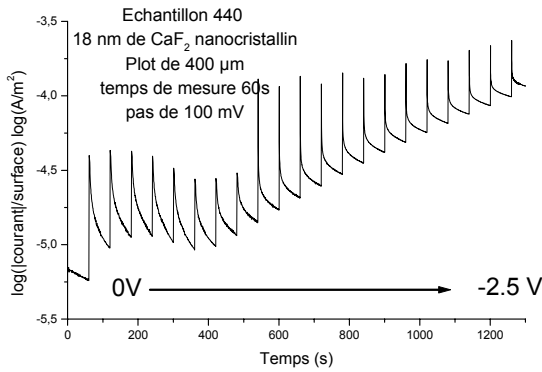


Figure IV.5.2.1.g : densité de courant en fonction du temps de 0V à -2.5V d'une couche de 18 nm de CaF<sub>2</sub>

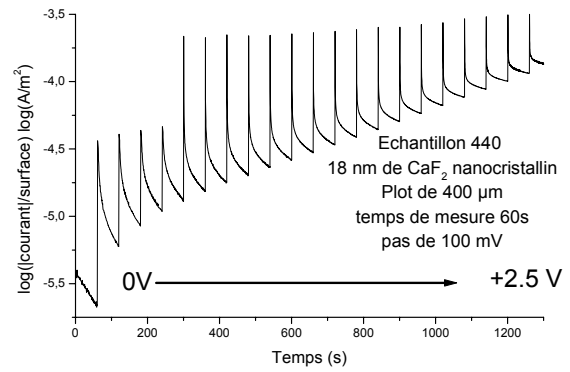


Figure IV.5.2.1.h : densité de courant en fonction du temps de 0V à +2.5V d'une couche de 18 nm de CaF<sub>2</sub>

En regardant plus en détail la mesure en inverse, on s'aperçoit que le courant mesuré à la fin de chaque pas de tension montre un effet de RDN. Cette observation confirme bien que cette RDN est engendrée par un changement des constantes de temps des exponentielles décroissantes.

Une estimation du dopage peut être trouvée à partir de la caractéristique à l'état stable. Pour cela la valeur de la différence de potentiel entre le niveau de Fermi et le niveau intrinsèque du silicium  $\Psi_b$  est déterminée graphiquement, ensuite à l'aide de l'équation (IV.5), le dopage est calculé. Pour une valeur de  $\Psi_b$  égale à -0,4 V le dopage calculé correspond à  $7,5 \cdot 10^{22}$  porteurs par m<sup>3</sup> ou une résistivité à 300 K comprise entre  $1 \cdot 10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$ . La valeur trouvée de la résistivité est comprise dans la fourchette donnée par le fabricant de substrats (de  $3 \cdot 10^{-3}$  à  $1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot m$ ).

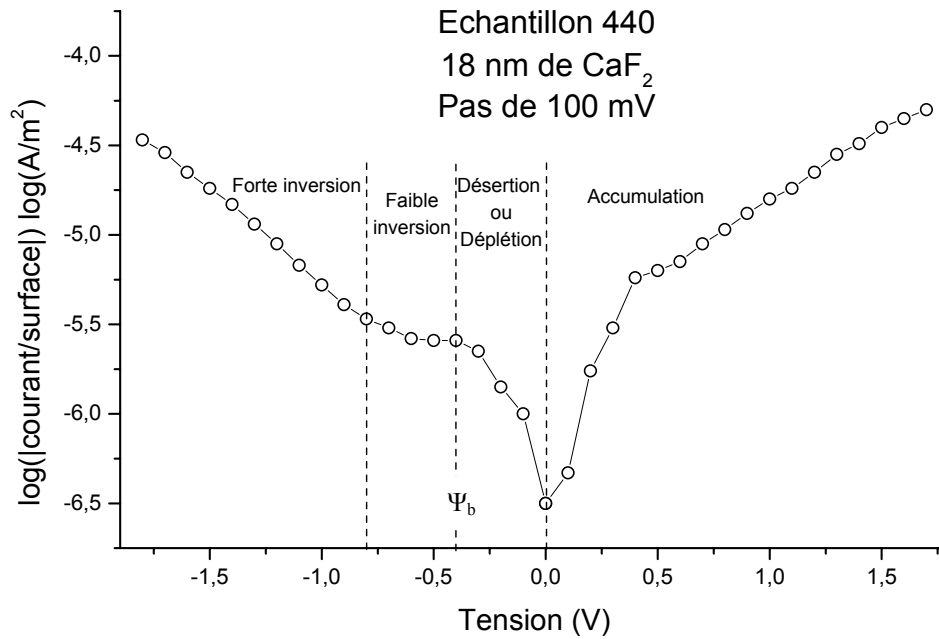


Figure IV.5.2.1.i : densité de courant à l'état stable en fonction de la tension d'une couche de 18 nm de CaF<sub>2</sub> nanocristallin plot d'Al

#### 4.5.2.2 Mesures C-V et G-V

Les courbes C-V présentent beaucoup moins d'effets dynamiques que les courbes I-V. Dans ces conditions, l'interface Si/CaF<sub>2</sub> peut être explorée en détail. Néanmoins des modifications de formes sont observées lorsque le temps de mesure entre chaque pas de tension est changé.

##### Couche monocristalline de CaF<sub>2</sub>

La figure IV.5.2.2.a montre la capacité en fonction de la tension appliquée aux bornes de la structure pour différents diamètres de plots en aluminium (300, 400, 600 et 800 μm). Aucune modulation de la capacité en fonction de la tension n'est obtenue, la capacité est constante quelle que soit la tension appliquée. L'explication avancée pour bon nombre d'auteurs est l'épinglage du niveau de Fermi à la limite supérieure de la bande de valence dû à la désorption d'une couche de F à l'interface Si/CaF<sub>2</sub>. La capacité varie de manière linéaire avec la surface du plot comme prévu par l'équation (IV.18).



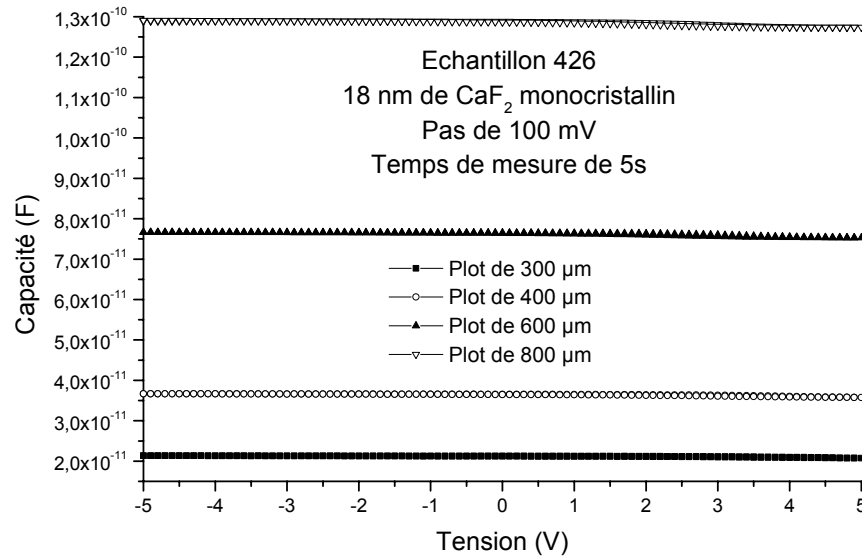


Figure IV.5.2.2.a : capacité en fonction de la tension d'une couche monocristalline de 18 nm de CaF<sub>2</sub>

#### Couche nanocristalline de CaF<sub>2</sub>

Les courbes C-V présentent beaucoup moins d'effets dynamiques. Néanmoins des modifications de forme sont observées lorsqu'on fait varier le temps de mesure entre chaque pas de tension. Les mêmes constatations sont faites quand on change le sens de mesure (des tensions négatives vers des tensions positives et vice versa). Ces effets à température ambiante sont montrés sur les figures IV.5.2.2.b et IV.5.2.2.c pour un échantillon comprenant une couche de 72 nm de CaF<sub>2</sub>. La tension effectue un balayage aller-retour de -4,5 V à +1 V (figure IV.5.2.2.b) et de +1 V à -4,5 V (figure IV.5.2.2.c).

Nous observons sur la courbe IV.5.2.2.b une dépendance en fonction du temps de mesure, plus le temps entre deux pas de tension est grand, plus l'hystérésis est important. L'élargissement de l'hystérésis signifie que la structure MIS stocke des charges électriques. Ceci est cohérent avec l'hypothèse suivante : plus la mesure est longue et plus l'échantillon accumule des charges électriques. Le même effet a été observé au chapitre précédent concernant les mesures I-V (§ 4.5.2.1). Si le courant n'est pas stable, les tensions internes varient ce qui implique une variation des capacités.

Dans la figure IV.5.2.2.c la forme de l'hystérésis dépend moins de la vitesse de mesure que dans le cas précédent, par contre il est plus large de 0,35 V.

En comparant les figures IV.5.2.2.b et IV.5.2.2.c, la mesure en sens inverse (+ vers -) montre un point d'inflexion à la même tension dans les deux cas ( $V = -1,25$  V), cette propriété est absente lorsque la mesure s'effectue dans le sens direct (- vers +). Les points d'inflexion des

deux caractéristiques mesurées en direct se situent alors à des tensions de -1,6 V et de -1,9 V. Ce déplacement de -1,6V à -1,9V est la signature d'une première mesure en sens inverse qui introduit des charges dans la structure et par conséquent modifie la forme de la courbe.

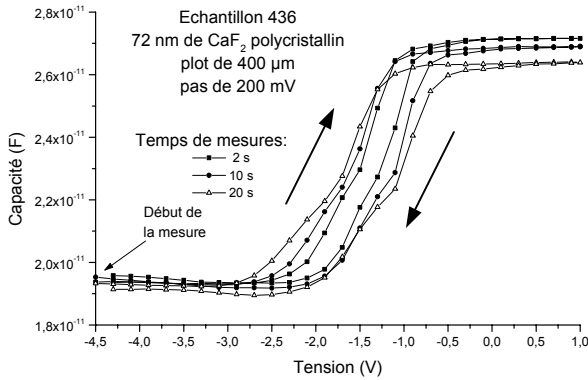


Figure IV.5.2.2.b : courbes représentant la capacité en fonction de la tension d'une couche nanocristalline de 72 nm de CaF<sub>2</sub> mesurée en commençant par le sens direct et en finissant par le sens inverse

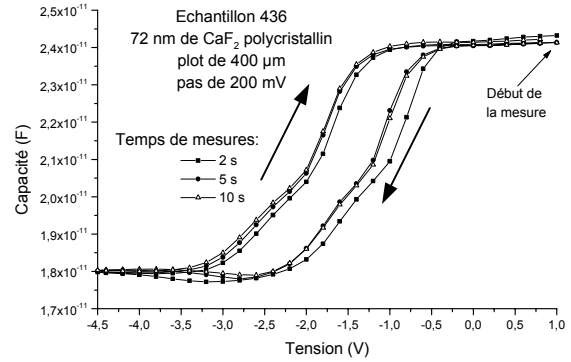


Figure IV.5.2.2.c : courbes représentant la capacité en fonction de la tension d'une couche nanocristalline de 72 nm de CaF<sub>2</sub> mesurée en commençant par le sens inverse et en finissant par le sens direct

L'échantillon comprenant 18 nm de CaF<sub>2</sub> nanocristallin, montre une capacité évoluant dans le temps. En effet, comme le montre la figure IV.5.2.2.d, la capacité diminue dès la première mesure pour atteindre une valeur stable après 24 heures. Cette observation est à rapprocher avec les résultats en photoluminescence obtenus avec les multicouches nanocristallines de Si/CaF<sub>2</sub>. Ces structures nécessitent une passivation à l'air d'environ 24 heures pour émettre un signal en photoluminescence.

Après une passivation à l'air de quelques heures, les couches de CaF<sub>2</sub> nanocristallines contiennent des atomes d'oxygène en quantité non négligeable. Ces atomes par diffusion migrent vers l'interface CaF<sub>2</sub>/Al L'aluminium étant très réactif avec l'oxygène, il s'est formé à cet interface un oxyde d'aluminium jouant le rôle d'isolant. Ceci explique que la capacité en accumulation diminue en fonction du temps passé à l'air.

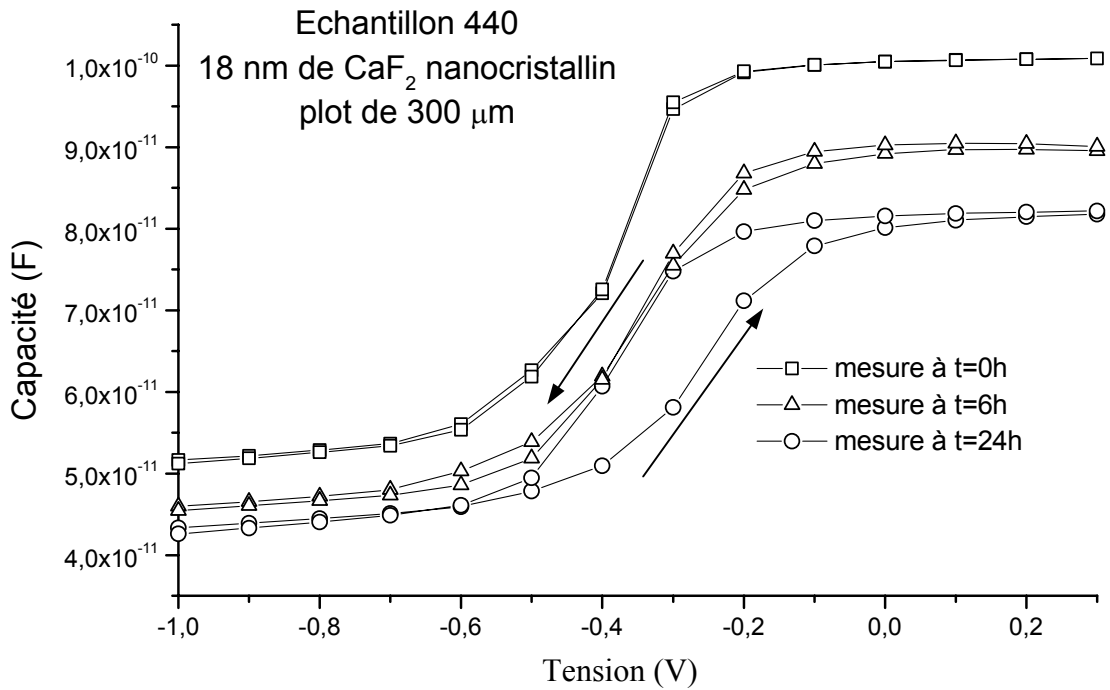


Figure IV.5.1.2.d : courbes représentant C-V de l'échantillon n° 440 plot en Al

Des mesures électriques sur le même échantillon ont été réalisées avec des plots d'or. Contrairement aux mesures C-V effectuées avec des plots d'aluminium, ces échantillons ne montrent pas de variation de la capacité dans le temps. La capacité en accumulation correspond à celle mesurée à t=0 h avec un plot en aluminium.

Nous comparons maintenant les courbes expérimentales de l'échantillon 440 et les courbes calculées théoriquement à partir du logiciel *MathCad 2000*. Le modèle utilisé ici est défini à partir des équations définies dans le paragraphe 4.2 sur la physique des structures MIS.

Les paramètres ajustés sont l'épaisseur de la couche de CaF<sub>2</sub> et le dopage du substrat pour obtenir la courbe la plus proche possible de celle mesurée. Le dopage trouvé à partir de cette courbe est de  $1,5 \cdot 10^{23}$  porteurs par m<sup>3</sup> c'est à dire une résistivité à température ambiante comprise entre 6 et 9 Ω.m<sup>-1</sup>. Cette valeur est comparable à celle trouvée précédemment avec l'estimation de la tension à mi-gap  $\psi_b$ . Cette méthode pour déduire la valeur du dopage du substrat est plus précise que celle utilisée auparavant. En effet la détermination de la tension à mi-gap est très approximative. Néanmoins les valeurs trouvées dans les deux cas sont proches.

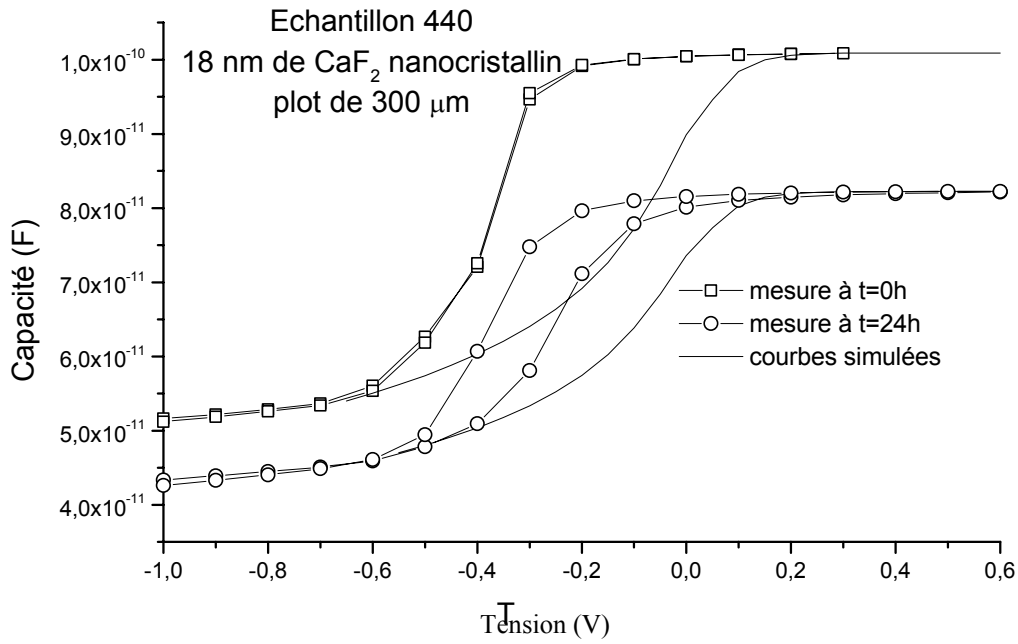


Figure IV.5.2.2.d : courbes représentant la capacité mesurée et calculée en fonction de la tension d'une couche nanocristalline de 18 nm de CaF<sub>2</sub>

A partir de cette simulation, les paramètres trouvés expérimentalement pour l'échantillon n°440 sont déterminés et donnés dans les tableaux IV.5.2.2.e et IV.5.2.2.f.

Paramètres	Valeurs déterminées expérimentalement
Epaisseur de CaF <sub>2</sub>	21,5 nm
Dopage du substrat	$2 \cdot 10^{23}$ porteurs par m <sup>3</sup>
Densité de défauts à l'interface D <sub>it</sub>	$1.9 \cdot 10^{15} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
Densité de charges fixes dans l'isolant	$2,9 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$

Tableau IV.5.2.2.e : paramètres déterminés expérimentalement pour la mesure à t= 0 h de l'échantillon 440

Paramètres	Mesure en inverse	Mesure en direct
Epaisseur de CaF <sub>2</sub>	31 nm	31 nm
Dopage du substrat	$1,5 \cdot 10^{23}$ porteurs par m <sup>3</sup>	$1,5 \cdot 10^{23}$ porteurs par m <sup>3</sup>
Densité de défauts à l'interface D <sub>it</sub>	$1,2 \cdot 10^{15} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{15} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
Densité de charges fixes dans l'isolant	$2,9 \cdot 10^{13} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$

Tableau IV.5.2.2.f : paramètres déterminés expérimentalement pour la mesure à t=24 h de l'échantillon 440

La densité de défauts à l'interface Si/CaF<sub>2</sub> (D<sub>it</sub>) trouvée ici est très proche de celle par C-C. Cho<sup>[6]</sup>. Il obtient pour un film de CaF<sub>2</sub> de 100 nm d'épaisseur déposé à 200°C, une densité D<sub>it</sub> égale à 3·10<sup>14</sup> eV<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. Il a aussi montré qu'un recuit sous « *forming gaz* » (N<sub>2</sub><sup>90%</sup>/H<sub>2</sub><sup>10%</sup>) abaisse la D<sub>it</sub> quand les températures de croissance des couches de CaF<sub>2</sub> sont supérieures à 400°C. Cette diminution de D<sub>it</sub> n'est pas observée ici, les recuits sous « *forming gaz* » des échantillons élaborés à haute température ne montrent pas de modulation de la capacité : les états d'interface de ces échantillons sont encore présents ou électriquement actifs. D'autres auteurs<sup>[2,3]</sup> trouvent des valeurs de D<sub>it</sub> entre de 10<sup>15</sup> et 10<sup>16</sup> eV<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> mais toutes ces études se sont cantonnées à des couches épaisses de CaF<sub>2</sub> supérieures à 100 nm. Les valeurs trouvées dans la littérature sont résumées dans le tableau suivant (tableau IV.5.2.2.g).

Auteurs	Epaisseur de CaF <sub>2</sub>	T° de croissance	substrat	recuit	D <sub>it</sub> en eV <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup>
C-C. Cho	100 nm	100°C	Si(111) n	-	3·10 <sup>14</sup>
C-C. Cho	100 nm	600°C	Si(111) n	450°C sous N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	6,9·10 <sup>15</sup>
R. People	73 nm	-	Si(100) p	-	5·10 <sup>15</sup>
J.L Phillips	250 nm	600°C	Si(111)	RTA* à 1100°C	1·10 <sup>15</sup>

Tableau IV.5.2.2.g : densités de défauts à l'interface déterminées expérimentalement pour différents auteurs

La particularité du travail présenté ici réside dans l'étude de couches minces de CaF<sub>2</sub>. En effet, des faibles densités de défauts à l'interface sont obtenues, elles sont de l'ordre de 1,1·10<sup>15</sup> eV<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. Les valeurs trouvées ici sont encore loin de ce celles données dans la littérature pour une interface Si/SiO<sub>2</sub>. A l'heure actuelle, les plus petites densités de défauts à l'interface obtenues sont de l'ordre de 1·10<sup>13</sup> eV<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> dans la direction <100>. Ces densités ont été mesurées après un traitement thermique.

## 4.6 Simulation des effets transitoires

### 4.6.1 Formalisme utilisé pour la simulation

Les courbes I-V observées tout au long de ce chapitre rappellent le comportement d'un circuit formé d'une résistance et d'une capacité. En reproduisant un circuit équivalent constitué de résistances et de capacités mises en série ou en parallèle, nous avons réussi à simuler les effets dynamiques et la RDN des échantillons composés d'une couche

\* RTA pour *rapid thermal annealing* signifie en français recuit thermique rapide.

nanocristalline de  $\text{CaF}_2$ . Ce circuit est représenté dans la figure IV.6.1.a. Ce travail a été réalisé en collaboration avec *Markus Liniger*<sup>[15]</sup> professeur à l'école d'ingénieur de *Biel* (Suisse).

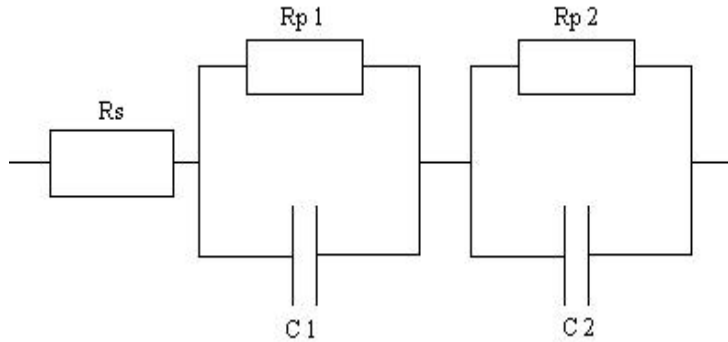


Figure IV.6.1.a : représentation schématique du circuit équivalent pour reproduire les effets dynamiques des échantillons constitués d'une couche  $\text{CaF}_2$  nanocristalline déposée sur du Si epitaxiée sur du Si(111)

#### Détermination des différentes valeurs des éléments

Les capacités  $C_1$  et  $C_2$  correspondent respectivement à la capacité de la couche de Si déposée et à la capacité de la couche de  $\text{CaF}_2$ .

$C_2$  est considérée comme constante et égale à 200 pF, elle est calculée à partir de l'équation (IV.9).

La capacité  $C_1$  en fonction de la tension  $u$  est déterminée à partir de l'équation arc-tangente décrite ci-dessous :

$$C_1 = \frac{C_{\max} + C_{\min}}{2} + \left[ \frac{C_{\max} - C_{\min}}{\pi} \right] \cdot \text{Arctg}[5 \cdot (u - u_c)] \quad (\text{IV.29})$$

$C_{\max}$  et  $C_{\min}$  correspondent aux capacités en accumulation et en inversion du Si : elles sont respectivement égales à 200 pF et à 67,7 pF. La valeur de  $u_c$  permet de décaler par rapport à zéro la courbe C-V simulée. Elle est déterminée à partir des courbes C-V expérimentales de l'échantillon étudié. Dans le cas d'un échantillon de 18 nm de  $\text{CaF}_2$  nanocristallin mesuré expérimentalement,  $u_c$  est égal à  $0,30 \pm 0,05$  V.

L'association en série des capacités  $C_1$  et  $C_2$  correspond à la capacité totale mesurée. Cette capacité  $C_{\text{tot}}$  est donnée dans l'équation (IV.30) si on considère que les résistances en parallèle  $R_{p1}$  et  $R_{p2}$  sont très grandes.

$$C_{\text{tot}} = \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}} \quad (\text{IV.30})$$

La résistance en série  $R_s$  est utilisée pour simuler l'impédance totale du système MIS. Cette valeur est déterminée à partir de l'expérience : en mesurant le courant en fonction du temps pour chaque pas de tension. La première mesure effectuée à 0,1 seconde après l'application de la tension permet de déterminer la résistance en série du circuit. En effet, après un saut de tension, la tension aux bornes des capacités ne changent pas. Ces dernières court-circuitent les résistances en parallèle. Par conséquent, le courant mesuré en fonction de la tension appliquée nous donne la valeur de  $R_s$ . Cette résistance a pour valeur 10 G $\Omega$  pour échantillon de 18 nm de CaF<sub>2</sub> nanocristallin. Les résistances en parallèle  $R_{P1}$  et  $R_{P2}$  varient en fonction de la tension. Cette variation permet de simuler le courant en fonction de la tension dans une structure MIS. La résistance  $R_{P2}$  représentant la couche de CaF<sub>2</sub> est 100 fois plus importante que  $R_{P1}$  représentant la couche de Si.

Pour trouver le courant électrique du circuit équivalent schématisé dans la figure IV.6.1.a, il faut résoudre le système d'équations différentielles couplées suivant :

$$R_{tot} = R_s + \sum_k R_{p_k} \quad (IV.31)$$

$$i = \frac{u - \sum_k u_k}{R_s} \quad (IV.32)$$

$$\frac{du_k}{dt} = \frac{i}{C_k} - \frac{u_k}{C_k \cdot R_{p_k}} \quad (IV.33)$$

L'équation (IV.32) représente le courant total passant dans la structure, l'équation suivante (équation (IV.33)) est la tension aux bornes de la résistance parallèle indexée k.

Pour résoudre ces équations nous utilisons le module *SIMULINK* du logiciel commercial *Matlab 5.3* et le programme de résolution des équations différentielles : « *ode 113 (Adams)* ». La tension externe  $u$  appliquée est définie par l'utilisateur. La figure IV.6.1.b représente le programme utilisé pour résoudre les équations différentielles.

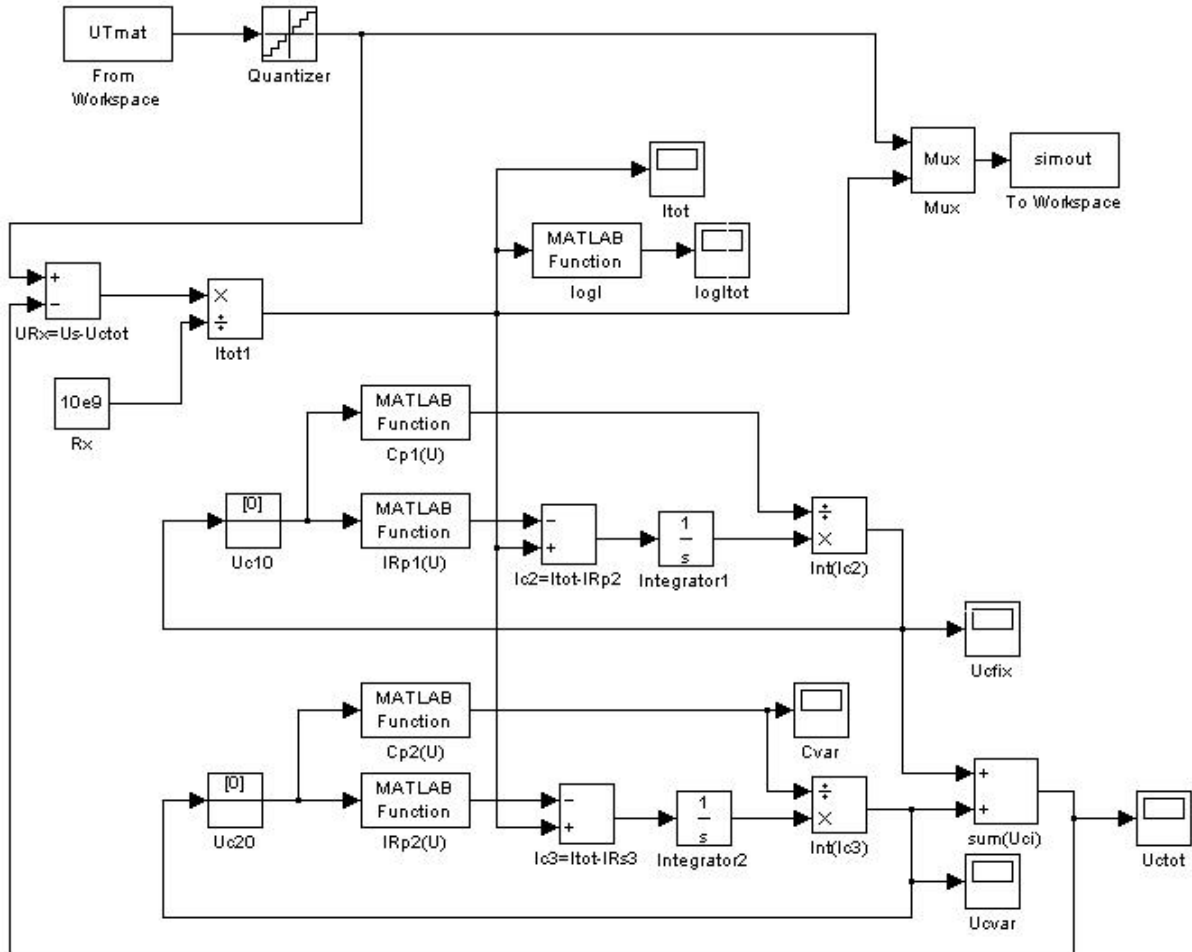


Figure IV.6.1.b : la solution de l'équation différentielle est trouvée numériquement en utilisant *SIMULINK* (un outil de *Mathlab*). Les différentes couches sont décrites à partir de résistances (diodes, barrières) et de capacités constantes ou fonction de la tension

### 4.6.2 Résultats obtenus avec la simulation

Pour obtenir une courbe simulée présentant une RDN, il faut jouer sur la fonction définissant la tension externe appliquée à la structure. Comme dit précédemment, il est difficile de décharger complètement un échantillon. Même après plusieurs heures de décharge, quand on court-circuite la structure, il demeure un courant résiduel.

#### Tension appliquée au cours de la simulation

Avant de commencer la simulation des courbes I-V il faut reproduire les conditions initiales observées expérimentalement (c'est à dire pour une tension égale à zéro, le courant mesuré est de l'ordre de  $10^{-14}$  A). Pour cela nous avons procédé de la manière suivante : on commence par appliquer pendant vingt secondes une tension de  $-2$  V, correspondant à la tension finale de la mesure précédente, ensuite la structure est court-circuitée pendant cinq minutes.



A-PDF MERGER DEMO

Une fois cette étape accomplie, la tension appliquée à la structure varie par pas de 0,1 V avec des temps entre chaque saut de tension définis par l'utilisateur (2 s à 20 s).

En ajustant tous ces paramètres, nous avons réussi à simuler le courant en fonction du temps et à recréer les effets dynamiques et la RDN obtenus expérimentalement.

Cette simulation va nous permettre d'une part de calculer le courant total et de le comparer à celui mesuré et d'autre part d'extrapoler les valeurs des tensions aux bornes de chaque capacité ( $u_{C1}$  et  $u_{C2}$ ) à partir de la tension d'entrée  $u$ . Les figures IV.6.2.b et IV.6.2.c représentent les tensions simulées en fonction du temps pour les capacités  $C_1$  et  $C_2$ .

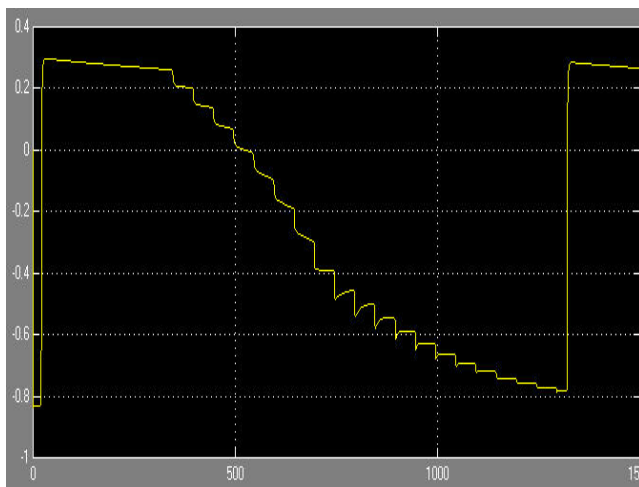


Figure IV.6.2.a : tension en fonction du temps simulée aux bornes de la capacité variable  $C_1$

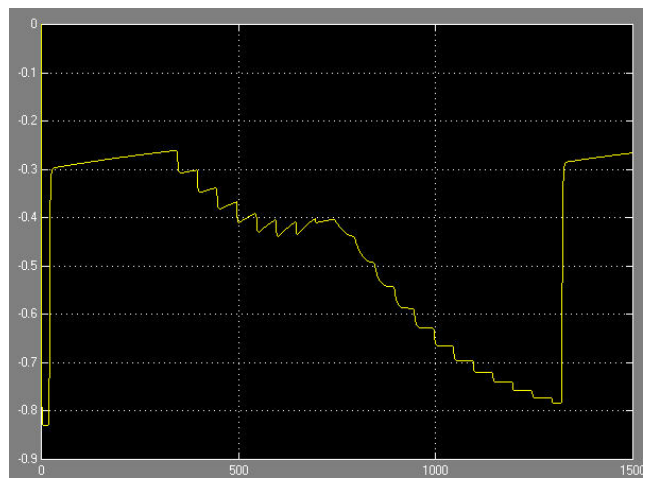


Figure IV.6.2.b : tension en fonction du temps simulée aux bornes de la capacité fixe  $C_2$

Après la mesure et le court-circuit (tension nulle aux bornes de l'échantillon), les deux capacités restent chargées avec des tensions inverses. Les deux capacités se déchargent très lentement et on retrouve les mêmes conditions qu'au départ de la mesure.

En se plaçant toujours dans les mêmes conditions, la densité du courant simulée en fonction du temps (figure IV.6.2.c).

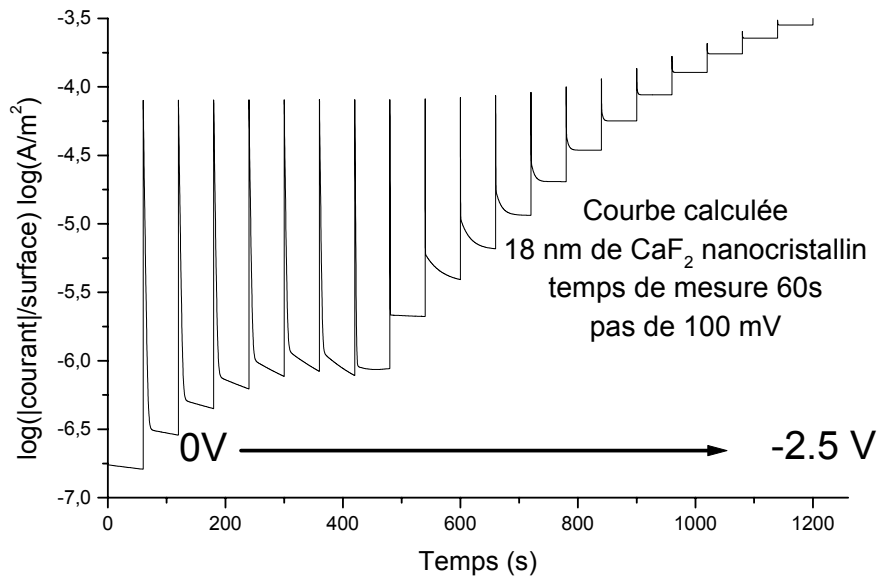


Figure IV.6.2.c courbe simulée de la densité de courant en fonction du temps de 0 à  $-2,5$  V d'une couche nanocristalline de 18 nm de  $\text{CaF}_2$

La courbe obtenue par simulation ressemble, à tout point de vue, à celle mesurée. Les densités de courant sont comparables ainsi que la forme laissant deviner une RDN.

Cette simulation permet de confirmer les effets capacitifs et dynamiques de ces structures. Ils symbolisent la charge entre deux capacités représentant la couche de Si et celle de  $\text{CaF}_2$ .

Le traitement numérique de ces simulations par échantillonnage à intervalle de temps constant de la courbe précédente  $I(t)$ -V permet de reproduire le mode d'acquisition par « pas ». La figure IV.6.d représente les courbes I-V obtenues avec des temps entre chaque pas de tension compris entre 2 et 20 secondes. Les caractéristiques obtenues montrent une RDN évoluant avec le temps de mesure. Ce comportement confirme que cette RDN résulte d'effets capacitifs et dynamiques que nous avons réussi à simuler en considérant que la structure n'était pas totalement déchargée au départ de la mesure. En effet cette RDN apparaît seulement si le courant mesuré aux bornes de la structure est inférieur à  $-2 \cdot 10^{-14}$  A. Cette simulation retrace bien la diminution des niveaux de courant observée expérimentalement lorsque le temps de mesure augmente.

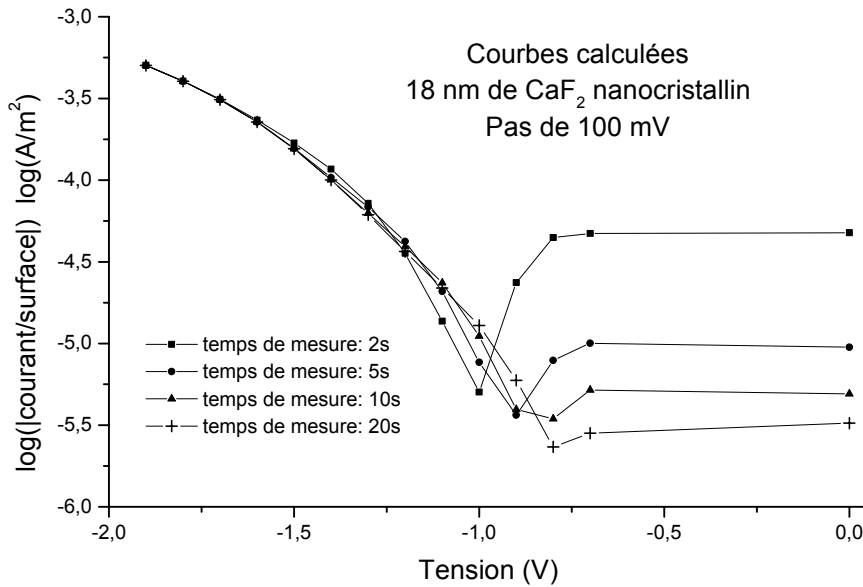


Figure IV.6.d : densités de courant simulées en fonction de la tension avec différents temps de mesure entre chaque pas (2 s, 5 s, 10 s et 20 s) d'une couche nanocristalline de CaF<sub>2</sub> de 18 nm

## 4.7 Conclusion

En conclusion de ce chapitre nous pouvons dire qu'il existe une forte ressemblance entre les échantillons comportant une seule couche de CaF<sub>2</sub> nanocristalline et les multicouches Si/CaF<sub>2</sub>. Ces deux types d'échantillons présentent des caractéristiques I-V et C-V semblables à un détail près : les échantillons comportant plus de 5 périodes de Si/CaF<sub>2</sub> ne montrent pas de RDN. La RDN observée n'est pas une véritable RDN mais plutôt un effet engendré par le stockage de charges électriques dans des défauts ou des joints de grain. En effet cette RDN semble être liée au stockage de charges électriques sur des défauts de la structure, créant en quelque sorte une fonction mémoire.

Il a aussi été démontré que les effets dynamiques et capacitifs de la structure engendrent une forte sensibilité aux conditions de mesures en particulier pour les caractéristiques I-V.

Ces effets pour une seule couche nanocristalline de CaF<sub>2</sub> ont été reproduits en utilisant un circuit équivalent constitué de résistances et de capacités. Cette simulation a confirmé le rôle des effets dynamiques et capacitifs dans l'apparition de la RDN.

Nous avons réussi à estimer la densité de défauts même pour des couches minces de CaF<sub>2</sub> nanocristallin, ce qui à notre connaissance est une première. Les valeurs trouvées ici sont tout

à fait comparables à celles obtenues pour des multicouches Si/CaF<sub>2</sub> et pour les interfaces Si/CaF<sub>2</sub> données dans la littérature. Ces densités de défauts à l'interface correspondent aux données rapportées pour des interfaces Si(111)/SiO<sub>2</sub> n'ayant subies aucun recuit.

Notons que toutes les densités calculées sont uniquement réalisées sur des échantillons nanocristallins, élaborés à température ambiante. Les recuits sous « *forming gaz* » d'échantillons élaborés à haute température (400°C-600°C) n'ont montré aucune modulation de la capacité et par conséquent une densité d'états de défauts à l'interface très importante, supérieure à 10<sup>19</sup> eV<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. Cette densité est à rapprocher avec le type d'interface Si/CaF<sub>2</sub> (type B) correspondant à une liaison pendante de Si sur deux.

Cet échec est probablement dû à un problème lors du recuit, température mesurée trop basse, pression de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> insuffisante.

Pour une utilisation en microélectronique en remplacement du SiO<sub>2</sub>, le CaF<sub>2</sub> présente toutes les caractéristiques nécessaires : bande interdite de grande énergie, densité de défauts à l'interface relativement faible, paramètre cristallin proche du Si(111). Mais ce matériau à un inconvénient majeur, il présente des effets dynamiques importants rendant impossible son utilisation en microélectronique.

---

### Bibliographie du chapitre 4

- [<sup>1</sup>] T.P. Smith et al., Fabrication of metal-epitaxial insulator-semiconductor field effect transistors using molecular beam epitaxy of CaF<sub>2</sub> on Si, Appl. Phys. Lett., Vol. 45, p.907-909 (1984).
- [<sup>2</sup>] P.G. McMullin et S. Sinharoy, A comparative study of the electrical properties of epitaxial fluorides, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 6, p1367-1370 (1988).
- [<sup>3</sup>] R.W. Fathauer et L.J. Schowalter, MIS Characterization and Modeling of the Electrical Properties of the Epitaxial CaF<sub>2</sub>/Si(111) Interface, J. of Electronic material., Vol.16, Iss 3, p.169-175 (1987).
- [<sup>4</sup>] S.M. Sze, Physics of semiconductor devices, 2<sup>nd</sup> edition, New-York, Wiley Intersciences Publications, chap. 7 p.362 (1981).
- [<sup>5</sup>] Handbook of chemistry and physics 55<sup>th</sup> edition, CRC Cleveland, Ohio (1974-1975).
- [<sup>6</sup>] C-C. Cho et al., Epitaxial relations and electrical properties of low-temperature-grown CaF<sub>2</sub> on Si(111), J. Vac. Technol. A, 10 (4), p.769-774 (1992).
- [<sup>7</sup>] R. People et al., Electrical characterization of the CaF<sub>2</sub>/Si epitaxial insulator/semiconductor interface by MIS admittance, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.35 (1985).
- [<sup>8</sup>] Julia.M. Phillips et al., Improving the structural and electrical properties of epitaxial CaF<sub>2</sub> on Si by rapid thermal annealing, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.53 (1986).
- [<sup>9</sup>] C-C. Cho et al., Electrical properties of low-temperature-grown CaF<sub>2</sub> on Si(111), Appl. Phys. Lett. 60 (3), p.338-340 (1992).
- [<sup>10</sup>] S. Ménard, Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier, Propriétés optiques et électriques des nanostructures de Si/CaF<sub>2</sub>, (1999).
- [<sup>11</sup>] V. Ioannou-Sougleridis et al., Electroluminescence from Si/CaF<sub>2</sub> Multilayers Grown by Molecular Epitaxy, Phys. Stat. Sol. (a) Vol. 165, p.97-103 (1998).
- [<sup>12</sup>] A.G. Nassiopoulou et al., Light-emitting structures based on nanocrystalline Si/CaF<sub>2</sub> multi-quantum wells, Journal of luminescence 80, 81 (1999).
- [<sup>13</sup>] S. Ménard et al., Vertical electrical transport in Si/CaF<sub>2</sub> nanocrystalline heterostructures, Mat. Sc. Eng. B, B69-70, p.464-467 (2000).
- [<sup>14</sup>] S. Ménard et al., Charge Carrier Transport in Si/CaF<sub>2</sub> Heterostructures Controlled by Forward Bias, Phys. Stat. Sol. (a), Vol.181, p.561-568 (2000).
- [<sup>15</sup>] M.Liniger et al., Carrier dynamics modeling in a precharged Si/CaF<sub>2</sub> heterostructure, J. Appl. Phys. Vol 89, n°9 (2001).

<b>Symboles</b>	<b>Définitions des variables</b>	<b>Unité</b>
$E_i$	Niveau de Fermi du semiconducteur intrinsèque	eV
$E_v$	Niveau supérieure de la bande de valence	eV
$E_c$	Niveau inférieure de la bande de conduction	eV
$E_f$	Niveau de Fermi	eV
$E_g$	Largeur de la bande interdite	eV
$\Phi_{sc}$	Travail de sortie du semiconducteur	eV
$\Phi_m$	Travail de sortie du metal	eV
$\Phi_b$	Barrière de potentiel entre le métal et le l'isolant	V
$\Psi_b$	Différence de potentiel : $E_f - E_i$	eV
$\Psi_s$	Potentiel de surface	V
$\Phi_{ms}$	Difference des travaux de sortie $\Phi_m - \Phi_{sc}$	eV
$\chi$	Affinité électronique du semiconducteur	eV
$\chi_i$	Affinité électronique de l'isolant	eV
$d$	Epaisseur de l'isolant	M
$N_d$	Concentration de donneurs ionisés dans le semiconducteur	$m^{-3}$
$N_a$	Concentration d'accepteurs ionisés dans le semiconducteur	$m^{-3}$
$D_{it}$	Densité de défauts à l'interface	$eV^{-1}.m^{-2}$
$D_{iso}$	Densité de charges dans l'isolant	$eV^{-1}.m^{-3}$
$Q_{iso}$	Charge fixe dans l'isolant	C
$n_{no}$	Concentration d'électrons dans le semiconducteur	$m^{-3}$
$p_{po}$	Concentration de trous dans le semiconducteur	$m^{-3}$
$n_i$	Concentration d'électrons dans le silicium intrinsèque	$m^{-3}$
$S$	Surface de la grille	$m^2$
$C_{tot}$	Capacité totale ou mesurée de la structure MIS	$F.m^{-2}$
$C_i$	Capacité de la couche d'isolant	$F.m^{-2}$
$C_{sc}$	Capacité du semiconducteur	$F.m^{-2}$
$C_a$	Capacité en accumulation	$F.m^{-2}$
$V_g$	Tension appliquée à la grille	V
$V_{iso}$	Chute de potentiel aux bornes de l'isolant	V
$V_{fb}$	Tension de bandes plates	V
$V_{mg}$	Tension à mi-gap	V

A-PDF MERGER DEMO

$Q_{tot}$	Charge électrique	C
$Q_{iso}$	Charge électrique dans l'isolant	C
$Q_{sc}$	Charges électrique dans le semiconducteur	C
$Q_{it}$	Charges électrique à l'interface semiconducteur/isolant	C
$Q_g$	Densité de charge électrique sur la grille	C
$W_D$	Largeur de la zone de désertion	m
$L_D$	Longueur de Debye dans le semiconducteur	m

<b>Symboles</b>	<b>Constantes physiques</b>	<b>Valeur</b>
$q$	Valeur absolue de la charge d'un électron	$1,602.10^{-19}$ C
$k$	Constante de Boltzman	$1,381.10^{-23}$ J.K <sup>-1</sup>
$h$	Constante de Planck	$6,626.10^{-34}$ J.s <sup>-1</sup>
$c$	Vitesse de la lumière dans le vide	$2,998.10^8$ m.s <sup>-1</sup>
$\epsilon_0$	Permittivité ou constante diélectrique du vide	$8,854.10^{-12}$ F.m <sup>-1</sup>
$\epsilon_s$	Permittivité ou constante diélectrique du silicium	11,7
$\epsilon_i$	Permittivité ou constante diélectrique du CaF <sub>2</sub>	6,76
$m_0$	Masse de l'électron au repos	$9,109.10^{-31}$ kg
$n_i$	Densité intrinsèque de porteurs libres dans le semiconducteur à 300 K	$1,45.10^{16}$ m <sup>-3</sup>
$\Phi_{m Al}$	Travail de sortie de l'aluminium	4,08 eV
$\chi_{Si}$	Affinité électronique du semiconducteur	4,05 eV

## Chapitre 5 Propriétés optiques

### 5.1 Introduction

L'objectif de ce travail est de réaliser des filtres interférentiels composés de Si/CaF<sub>2</sub> afin, d'une part, d'accorder la photoluminescence (PL) des multipuits d'épaisseurs nanométriques à la longueur d'onde désirée (mode optique de la cavité) et, d'autre part, de réduire considérablement la largeur spectrale de la PL à quelques dizaines de nanomètres. Avant de commencer sur ce sujet, nous résumerons les résultats obtenus par *L.V.*<sup>[1]</sup> et *S.M.*<sup>[2]</sup> sur la photoluminescence des hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub>.

### 5.2 Principe de la photoluminescence

La mesure de la photoluminescence est une technique non destructive basée sur l'émission d'un photon après excitation du matériau avec un laser ou une lampe. Lorsqu'un photon est absorbé par le matériau, il permet à un électron de gagner l'énergie  $\Delta E = hc/\lambda$  avec  $\lambda$ , la longueur d'onde du photon. Cette énergie va permettre à un électron de la bande de valence de passer dans la bande de conduction (1) à la condition que l'énergie du photon incident soit supérieure à la bande interdite du semiconducteur ( $\Delta E > E_g$ ). Ensuite les électrons excités dans la bande de conduction vont se relaxer vers le minimum de la bande de conduction, ce processus appelé thermalisation (2) est très rapide (quelques centaines de pico-secondes). Après cette étape de thermalisation, la désexcitation des électrons se produit suivant différents processus qui dépendent du gap du semiconducteur (direct ou indirect) et des défauts dans la structure.

- Semiconducteur à gap direct :

Un semiconducteur à gap direct a la particularité d'avoir le minimum de sa bande de conduction aligné dans l'espace réciproque ( $k$ ) avec le maximum de sa bande de valence. Cette propriété permet l'émission d'un photon dont l'énergie est proche de celle du gap sans faire intervenir un phonon du réseau cristallin. L'énergie d'émission est égale à l'énergie du gap diminuée de l'énergie de liaison de l'exciton (3) (paire électron-trou). Ceci est vrai si le matériau ne possède pas de défauts engendrant des états localisés (4) dans la bande interdite. Dans le cas contraire, le spectre de photoluminescence présente des pics à des énergies inférieures au gap du matériau. Enfin certains défauts provoquent une désexcitation sans émission de photon comme par exemple l'effet *Auger*.



- Semiconducteur à gap indirect :

Cette fois ci, la bande de conduction n'étant plus alignée avec la bande de valence, pour qu'un électron puisse traverser la bande interdite, il faut qu'un phonon du réseau cristallin interagisse avec lui. La probabilité de formation d'un phonon étant très défavorable, l'émission de photon se voit fortement diminuée par rapport au semiconducteur à gap direct.

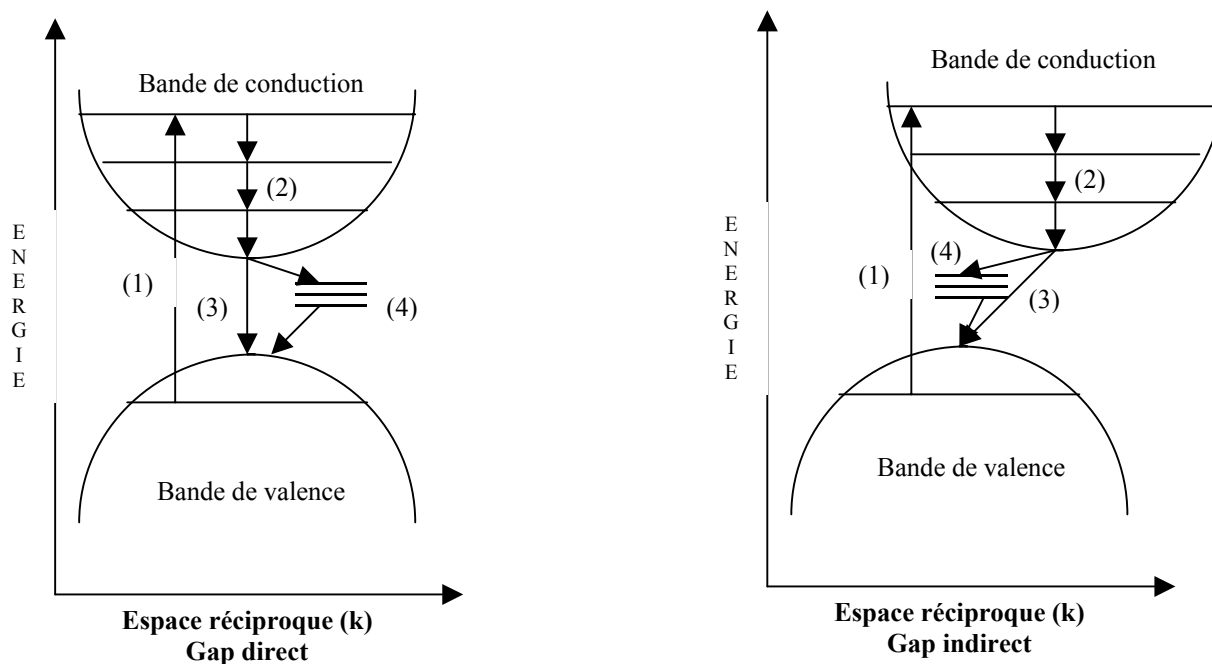


Figure V.2.a : différents processus engendrant de la photoluminescence dans un semiconducteur : (1) absorption d'un photon incident ; (2) thermalisation ; (3) émission d'un photon lors de la désexcitation d'un électron ; (4) Recombinaison via des états localisés dans le gap.

La photoluminescence peut être définie comme la compétition entre deux processus : radiatif (émission d'un photon) et non-radiatif (pas d'émission de photon). Cette compétition entre les probabilités de recombinaisons radiatives  $W_R$  et non-radiatives  $W_{NR}$  est caractérisée par l'efficacité interne appelée  $\eta$ , définie comme la probabilité d'observer une recombinaison radiative par unité de temps. La durée de vie du signal de photoluminescence  $\tau$  est déterminée à partir de l'inverse de la somme des probabilités de recombinaisons.

$$\eta = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}} \quad (V.1)$$

$$\tau = \frac{1}{W_R + W_{NR}} \quad (V.2)$$

Si les processus radiatifs sont dominants ( $W_R \gg W_{NR}$ ) (cas des semiconducteurs à bande interdite directe) alors l'efficacité quantique interne  $\eta$  tend vers la valeur 1. Dans le cas

contraire comme pour le silicium en volume,  $W_R \ll W_{NR}$  par conséquent  $\eta \ll 1$ , l'efficacité radiative est très faible. Pour y remédier, il est nécessaire d'augmenter  $W_R$  par ingénierie des bandes (en confinant les porteurs du silicium) ou de diminuer les processus non-radiatifs ( $W_{NR}$ ) par une bonne passivation des défauts (comme par exemple la passivation des liaisons pendantes du silicium par des atomes d'oxygène et/ou d'hydrogène).

### 5.3 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé lors des mesures de photoluminescence (PL) est présenté dans la figure V.3.a. Il comprend une source lumineuse de haute énergie (laser Argon ou lampe Hg) permettant de produire un faisceau lumineux, une lentille pour collecter le signal de photoluminescence et un monochromateur connecté à un détecteur lui même relié à un ordinateur pour l'acquisition des données (intensité de PL en fonction de la longueur d'onde).

Le faisceau lumineux permet de pomper les électrons du matériau analysé de la bande de valence vers la bande de conduction. Ensuite l'échantillon va émettre des photons engendrés par la désexcitation des électrons de la bande de conduction à la bande de valence. Le monochromateur permet d'identifier l'énergie des photons émis qui sont comptabilisés après avoir été amplifiés et convertis en électrons par le photomultiplicateur. La dernière étape est l'acquisition de ces données sur un ordinateur permettant de représenter l'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde.

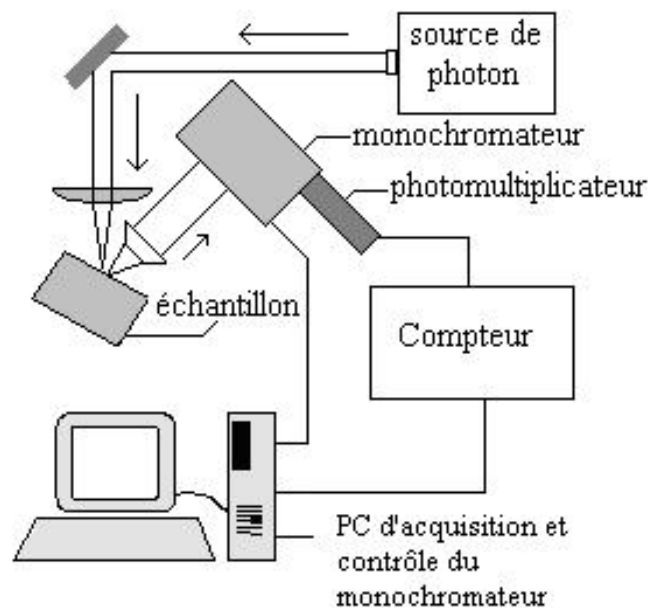


Figure V.3.a : schéma représentant le dispositif expérimental utilisé pour les mesures de photoluminescence

## 5.4 Photoluminescence des hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub>

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus au CRMC2 et au LSP (Laboratoire de Spectroscopie Physique) à Grenoble.

Après la découverte par *L.J. Canham*<sup>[3]</sup> de la photoluminescence du silicium poreux, de nombreuses équipes s'intéressent au silicium luminescent. En 1993 notre équipe obtient à partir d'hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub> de la photoluminescence<sup>[4]</sup> à température ambiante dans le domaine spectral du visible (rouge). Ces hétérostructures sont élaborées en EJM en alternant des couches nanocristallines de Si et de CaF<sub>2</sub> contenant 25 à 100 bicouches (voir chapitre III). Il a été montré que des recuits sous vide améliore le rendement quantique de ces structures par la localisation des porteurs. Nous ne traiterons pas ce type d'échantillon car cette étude est traitée en détail dans la thèse de *S.M*<sup>[2]</sup>.

Les mesures en photoluminescence (PL) effectuées à la sortie du bâti d'épitaxie ne montrent aucune intensité. Il faut attendre quelques heures pour avoir un premier signal et après quinze jours d'exposition à l'air, les spectres sont stables et ceci sur plusieurs années. Notons qu'au bout de 24 heures sous atmosphère ambiante, l'intensité de PL correspond à 60% de son intensité maximale (obtenue après 15 jours). Il est indéniable que l'effet de la passivation est nécessaire pour obtenir de la luminescence. Des mesures en spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (F.T.I.R.) permettant de déterminer les différentes liaisons chimiques exhibent des liaisons Ca-O et Si-O. Le mécanisme d'émission de PL est relié à la diffusion d'oxygène dans la structure multipuits. Les mécanismes de la PL mis en jeux sont de deux ordres : il y a tout d'abord un effet évident de la passivation comme nous venons de le voir mais le confinement quantique joue un rôle important dans l'émission de lumière. En effet sans confinement des porteurs du Si, il est impossible d'obtenir de la lumière visible, car le gap du Si en volume est de 1,12 eV correspondant à une émission dans l'infrarouge.

La figure V.4.a montre la nécessité du confinement quantique. La longueur d'onde d'émission de PL est décalée vers les hautes énergies (bleu) quand l'épaisseur de la couche de Si diminue de 2 à 1 nm<sup>[5,6]</sup>. Ces trois spectres de PL mesurés à température ambiante sont normalisés. Les trois multicouches étudiées sont composées de 50 périodes de Si/CaF<sub>2</sub> avec une épaisseur de CaF<sub>2</sub> fixée à 2 nm et des épaisseurs de Si prenant comme valeur respectivement 1 nm ; 1,5 nm ; et 2 nm. Si la couche de Si excède l'épaisseur critique de 2,5 nm, l'intensité de PL disparaît.

Des mesures en absorption optique ont montré une ouverture de la bande interdite de plus de 1 eV quand l'épaisseur de Si passe de 5 nm à 1 nm. Ce résultat confirme le rôle du confinement quantique dans le mécanisme d'émission des hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub>.

L'intensité maximale de PL est enregistrée pour une épaisseur de la couche de Si égale à 1,5 nm et l'efficacité de PL est estimée à 0,01 %.

*D.J Lockwood*<sup>[7]</sup> observe dans le cas de super-réseaux Si/SiO<sub>2</sub> une augmentation de l'intensité de la PL quand l'épaisseur du puits de Si diminue. Dans le cas des hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub> le signal de PL ne suit pas cette loi, nous avons attribué ce phénomène aux effets de rugosités aux interfaces qui ne sont plus pris en compte en dessous de 1,5 nm. Cependant comme nous l'avons vu précédemment, l'exposition à l'air ambiant est une étape obligée pour obtenir de la PL. En effet les atomes d'oxygène contenus dans l'air passivent les liaisons pendantes du Si. Dans une structure nanocristalline non passivée, il existe un grand nombre de liaisons Si pendantes car les énergies mises en jeu pendant la croissance ne sont pas suffisantes pour former des tétraèdres déformés avec des liaisons Si=Si. Les liaisons pendantes sont bien connues pour être des centres de recombinaisons non-radiatifs qui abaissent fortement le rendement quantique interne de PL.

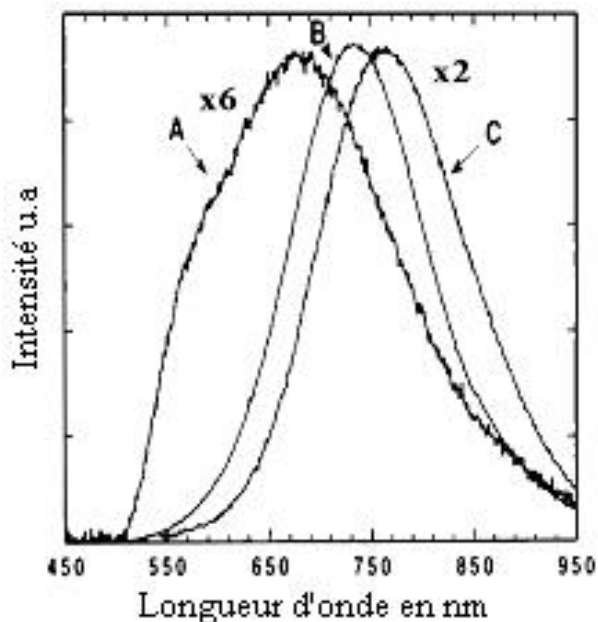


Figure V.4.a : spectres de PL de trois multicouches (CaF<sub>2</sub>/Si)<sub>50</sub> avec comme épaisseur de CaF<sub>2</sub> : 1,4nm pour les trois échantillons et des épaisseurs de Si de : 1 nm (A) ; 1,5 nm (B) ; et de 2 nm (C)

En observant les spectres de PL de nos échantillons, nous remarquons qu'il existe une ressemblance avec ceux obtenus par *G.G.Quin*<sup>[8]</sup> avec du Si poreux oxydé. Tous les deux

présentent les mêmes énergies et une largeur de spectre importante, d'environ 200 nm correspondant à 0,4 eV.

L'efficacité quantique de nos structures est déterminée à partir d'un échantillon témoin (le rubis) dont l'efficacité radiative est parfaitement connue. Connaissant le coefficient d'absorption et le rapport de l'intensité émise sur l'intensité absorbée, nous pouvons estimer l'efficacité quantique. Dans le cas d'un multipuits Si/CaF<sub>2</sub> non-recuit nous trouvons une efficacité quantique égale à 10<sup>-4</sup> ( $\eta=0,01\%$ ), c'est une valeur faible comparée à celle obtenue avec des matériaux qui sont 1000 fois plus luminescents comme par exemple l'arséniure de gallium ( $\eta_{\text{GaAs}}=10\%$ ).

Dans une deuxième partie, le temps de vie de photoluminescence est étudié, ce travail est le fruit d'une collaboration entre le LSP et notre laboratoire. La durée de vie de photoluminescence correspond au temps de rémanence après une excitation impulsionnelle de quelques nanosecondes. Les courbes obtenues dans notre cas montrent une décroissance avec deux composantes. La première partie de la courbe témoigne d'une décroissance temporelle rapide avec un temps caractéristique de 0,5  $\mu\text{s}$ . A l'inverse, une décroissance plus lente apparaît sur la seconde partie avec un temps caractéristique supérieur à 2  $\mu\text{s}$  ( $\tau > 2 \mu\text{s}$ ).

La composante rapide du temps de vie de photoluminescence de nos structures correspond à la recombinaison radiative occasionnée par les défauts dans l'oxyde de Si (SiO<sub>x</sub>). Cette photoluminescence n'est pas très intéressante pour notre étude, nous nous sommes plutôt concentrés sur la composante lente caractéristique des nanostructures de Si.

Le temps de vie de PL de la seconde composante a la forme d'une exponentielle décroissante donnée par l'équation suivante  $I(t)=A.t^{-n}$ , avec n proche de 1,2.

L'aspect de cette courbe est à rapprocher avec celui des courbes de *R.A. Street*<sup>[9]</sup> obtenues avec du Si amorphe hydrogéné. Cette ressemblance peut être expliquée par le fort désordre cristallin présent dans ces deux structures. Nous n'observons pas de dépendance avec l'énergie de détection, les mesures à différentes énergies de détection (de 600 à 900 nm) se superposent dans le temps. Ce processus correspond à une délocalisation des porteurs, le temps de vie d'un porteur est lié au gap et donc à la taille de la cristallite. Si pour chaque énergie de détection nous obtenons les mêmes caractéristiques de temps de vie de PL cela signifie que les porteurs du Si peuvent passer d'une cristallite à l'autre et par conséquent repeupler les cristallites possédant un court temps de vie de PL.

La température joue un rôle important dans le rendement quantique de PL. Lorsqu'elle diminue de 300 K à 83 K (figure V.4.b), l'intensité de PL augmente d'un facteur dix.

La variation de l'intensité de PL et du temps de vie des porteurs en fonction de la température nous a permis de déterminer que le processus dominant de la PL était non-radiatif<sup>[4]</sup> ( $W_{NR} \gg W_R$ ). La délocalisation des porteurs joue un rôle déterminant dans le rendement quantique de photoluminescence, elle permet aux porteurs du Si une libre circulation inter-cristallites occasionnant une forte probabilité de recombinaison non-radiative par des défauts non passivés. Elle explique donc le faible rendement quantique ( $\eta=0,01\%$ ), obtenu à température ambiante.

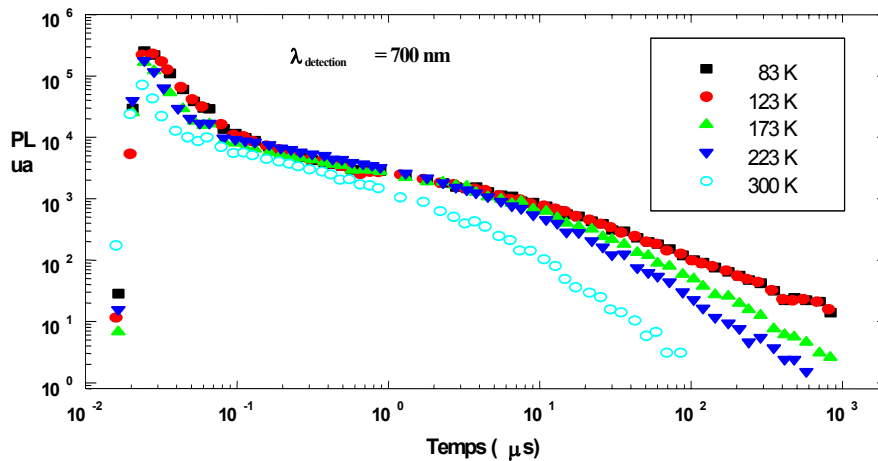


Figure V.4.b : courbes représentant l'intensité de PL en unité arbitraire (ua) en fonction du temps pour différentes températures

## 5.5 Les microcavités Si/CaF<sub>2</sub>

Le but de cette étude est d'insérer des multicouches Si/CaF<sub>2</sub> d'épaisseur nanométrique (émettant de la lumière dans le visible) dans des filtres interférentiels de *Fabry-Pérot* ou microcavités. Une microcavité est un milieu optique dans lequel seul un petit nombre de modes optiques sont autorisés à se propager. De même qu'un filtre très sélectif ne transmet qu'une bande étroite de longueurs d'onde, la microcavité ne laisse passer et se propager que les photons dont la longueur d'onde est située dans une bande bien délimitée.

Le travail présenté ici s'appuie sur des mesures de réflectivité en fonction de la longueur d'onde en utilisant un spectromètre.

### 5.5.1 Principe

#### Réflecteur de Bragg

Le réflecteur de *Bragg* ou miroir de *Bragg* est composé d'un empilement périodique de couches d'épaisseur optique  $\lambda/4$  (figure V.5.1.a). L'épaisseur optique est définie par le produit de l'indice de réfraction  $n$  avec l'épaisseur nominale  $d$ .

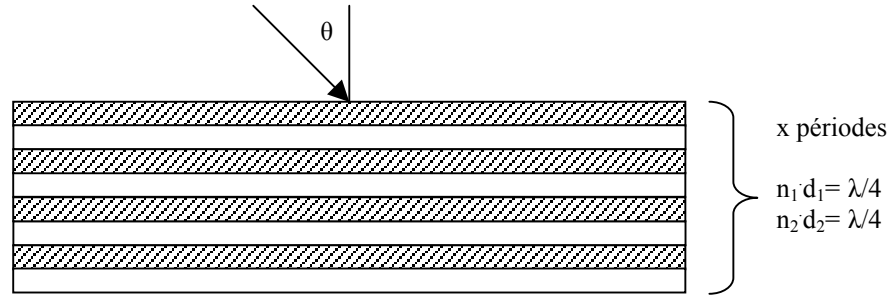


Figure V.5.1.a : représentation schématique de la structure d'un réflecteur de *Bragg*

Le maximum de réflexion vérifie les conditions de *Bragg* (équation V.3) avec  $\theta$  l'angle d'incidence,  $d$  la période de la structure et  $n$  l'indice moyen défini par  $(n_1+n_2)/2$  ( $n_1$  et  $n_2$  sont les indices respectifs des milieux 1 et 2).

$$2n d \cos(\theta) = \lambda_0 \quad (\text{V.3})$$

Si on fait une analogie entre les électrons dans un cristal et les vecteurs d'onde, on aura une zone interdite en vecteur d'onde (gap de photons) semblable au gap en électrons. Cette zone interdite se traduira par un plateau de réflexion (appelé plateau de *Bragg*) où théoriquement  $R$  la réflexion sera égale à 100 %. Ce plateau sera centré sur la longueur d'onde  $\lambda_0$  avec une largeur de  $\Delta \lambda$  (donné dans l'équation V.4) dans l'approximation d'un grand nombre de périodes.

$$\Delta \lambda = \frac{2 \cdot \lambda_0 \cdot \Delta n}{\pi \cdot n} \quad (\text{V.4})$$

#### Microcavité ou filtre interférentiel *Fabry-Pérot*

Une microcavité est formée de deux réflecteurs de *Bragg* entourant un espaceur d'épaisseur optique  $n\lambda/2$  (voir chapitre 3 § 3.4.2.2 p.43). Cette structure ne permettra de transmettre que des multiples entiers de la longueur d'onde  $\lambda$ . Si l'espaceur est formé d'un matériau luminescent, on l'appellera couche active. Dans le cas contraire on nommera l'espaceur : couche passive.

Les structures *Fabry-Pérot* appelées aussi microcavités permettent de filtrer un signal électromagnétique composé de plusieurs longueurs d'onde.

### 5.5.2 Etat de l'art sur les microcavités

Dans la littérature on trouve des structures *Fabry-Pérot* élaborées à partir de matériaux constitués de silicium (Si poreux, multicouches Si/SiO<sub>2</sub>, nanocristaux de Si, Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>).

Le silicium poreux est utilisé pour constituer les deux réflecteurs de *Bragg* d'une structure *Fabry-Pérot*. L'indice de réfraction du Si poreux varie avec sa porosité, c'est à dire en ajustant les paramètres de fabrication du matériau tel que la composition de la solution électrochimique, la durée de l'attaque, etc....*G. Mattei*<sup>[10]</sup> et ses collaborateurs utilisent ces miroirs de *Bragg* constitués de Si poreux pour fabriquer une microcavité avec un mode se situant dans l'infrarouge ( $\lambda=20-30 \mu\text{m}$ ). Cette structure va servir à étudier les vibrations des liaisons Si-H qui se situent dans cette gamme de longueur d'onde. Une autre auteur, *S. Setzu*<sup>[11]</sup>, utilise le Si poreux comme filtre, cette fois la zone active est un matériau organique (*Rhodamine 800*) luminescent dans le visible. Le mode de la microcavité fabriquée se situe à 710 nm correspondant au maximum de l'intensité de photoluminescence (autour de 700 nm). L'auteur compare les spectres de PL obtenus avec et sans microcavité et constate qu'avec le filtre interférentiel de *Fabry-Pérot*, l'intensité de PL correspondant au mode de la microcavité (710 nm) est 80 fois plus importante que sans la cavité. De plus en utilisant une microcavité, la largeur à mi-hauteur de la PL ( $\Delta\lambda$ ) est réduite de 90 nm à 14 nm. Un dernier auteur : *L. Pavesi*<sup>[12]</sup> emploie le Si poreux pour fabriquer une structure *Fabry-Pérot* luminescente constituée totalement de Si poreux. En effet comme nous l'avons vu auparavant (chapitre 1) le Si poreux émet de la luminescence dans le visible (rouge) à température ambiante. Le mode de la microcavité est ajustée à une longueur d'onde de 750 nm. L'intensité de PL obtenue est deux fois supérieure à celle mesurée sans microcavité avec une largeur à mi hauteur du pic de 3,7 nm. De plus l'auteur montre que l'émission de PL est directionnelle.

Les microcavités à base de multicouches Si/SiO<sub>2</sub> luminescentes dans le visible à température ambiante sont étudiées par *D.J. Lockwood* et ses collaborateurs<sup>[13]</sup>. Les matériaux utilisés comme réflecteurs de *Bragg* sont des empilements de couches de SiO<sub>2</sub> et de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'utiliser cette structure pour sélectionner des longueurs d'onde en ajustant les épaisseurs des couches constituant les miroirs. *G. Pucker*<sup>[14]</sup> élabore une microcavité en utilisant uniquement des couches de Si et de SiO<sub>2</sub> amorphes déposées par *LPCVD* (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*). Les résultats obtenus en réflectivité montrent qu'à une longueur d'onde de 640 nm apparaît le mode de la microcavité. Le pic obtenu en PL, correspondant au mode de la microcavité, possède une largeur à mi-



hauteur d'environ 13 nm. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec des microcavités constituées de multicouches de Si poreux.

Dans une même approche, *F. Iacona*<sup>[15]</sup> évoque la faisabilité d'une structure *Fabry-Pérot* utilisant toujours comme réflecteurs de *Bragg* des multicouches Si/SiO<sub>2</sub> mais cette fois-ci avec une zone active composée de nanocristaux de Si élaborés en *PECVD*.

Cette liste n'est évidemment pas exhaustive toutefois nous pouvons encore citer les filtres interférentiels de *Fabry-Pérot* élaborés à base de nitrure de silicium amorphe hydrogéné réalisée par la technique *PECVD*<sup>[16]</sup>. Les mesures en réflectivité montrent un mode de la cavité à 642 nm et une largeur à mi hauteur du pic de PL équivalant à 5 nm.

### 5.5.3 Simulation

#### 5.5.3.1 Formalisme

Dans un milieu homogène et non magnétique, l'indice complexe de réfraction du matériau noté  $\tilde{n}$  est donné dans l'équation suivante :

$$\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon = n + i\chi} \quad (\text{V.5})$$

Par ailleurs, on note  $\varepsilon$  la permittivité complexe du matériau et  $\chi$  le coefficient d'extinction correspondant à l'absorption de l'onde électromagnétique par ce même matériau. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est défini par l'équation (V.4).

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot \chi}{\lambda} \quad (\text{V.6})$$

Une onde électromagnétique se propage dans la matière avec le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  :

$$\vec{k} = (n + i \cdot \chi) \cdot \frac{\vec{\omega}}{c} \quad (\text{V.7})$$

Lorsqu'une onde électromagnétique incidente de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_0$  arrive à l'interface entre deux milieux semi-infinis d'indice  $n_1$  et  $n_2$ , une onde réfléchie de vecteur d'onde  $\vec{k}_1$  et une onde réfractée  $\vec{k}_2$  apparaissent à l'interface (figure V.5.3.a).

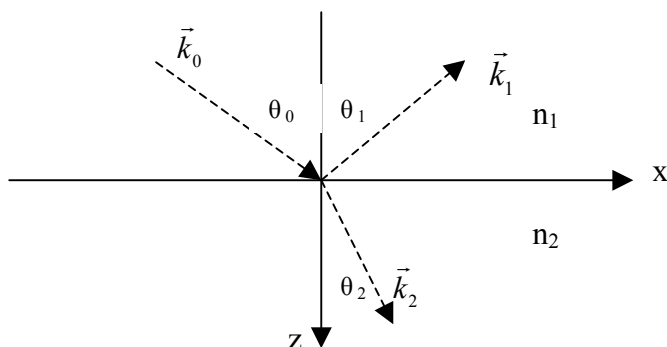


Figure V.5.3.a : vecteurs d'onde à l'interface entre deux milieux semi-infinis

Le formalisme de *Maxwell* ( $\mu \cdot \omega \cdot \vec{H} = \vec{k} \wedge \vec{E}$  et  $-\omega \cdot \vec{E} = \vec{k} \wedge \vec{H}$ ) régissant les équations des ondes électromagnétiques donne pour une onde plane les conditions de continuité à l'interface entre les deux milieux pour les composantes tangentielles des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$ . Les coefficients de réflexion  $r_{//}$  et  $r_{\perp}$  (rapports des amplitudes des ondes réfléchies sur les ondes incidentes parallèle et perpendiculaire à l'interface) sont donnés par les équations de *Fresnel* (équations V.8 et V.9).

$$r_{\perp} = \frac{k_{0z} - k_{2z}}{k_{0z} + k_{2z}} \quad (\text{V.8})$$

$$r_{//} = \frac{\varepsilon_1 \cdot k_{0z} - \varepsilon_2 \cdot k_{2z}}{\varepsilon_2 \cdot k_{0z} + \varepsilon_1 \cdot k_{2z}} \quad (\text{V.9})$$

$k_{iz}$  représentent les composantes des vecteurs  $\vec{k}_i$  projetés sur l'axe Oz. Les coefficients de transmission notés  $t_{//}$  et  $t_{\perp}$  sont définis de la même manière.

### 5.5.3.2 Les multicouches

Le formalisme énoncé ci-dessus est maintenant généralisé à plusieurs couches de matériaux diélectriques. L'amplitude de l'onde transmise à travers le substrat est arbitrairement fixée à 1. Les amplitudes  $A_j$  et  $A'_j$  correspondant respectivement aux ondes transmises et réfléchies sont déterminées à partir de cette hypothèse et en utilisant les relations de continuité (équations (V.8) et (V.9)). Ces relations nous donnent le comportement de l'onde électromagnétique à l'interface entre les milieux  $j-1$  et  $j$ . Pour connaître l'amplitude de l'onde incidente, nous effectuons le calcul en sens inverse de la propagation de l'onde (figure V.5.3.b). Le calcul est effectué pour des  $j$  variant de 1 à  $N$ ,  $N$  étant le nombre total de couches traversées par l'onde.

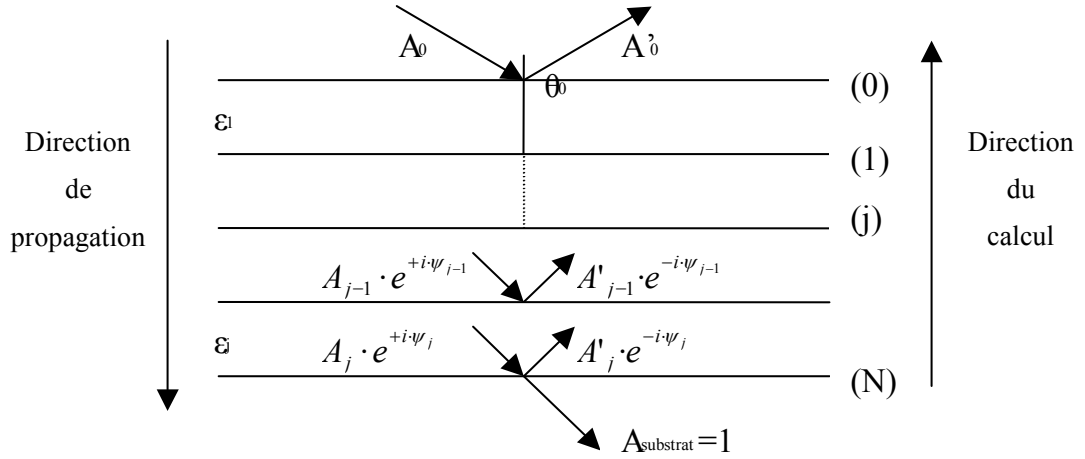


Figure V.5.3.b : Représentation schématique de la structure en multicouches

Les coefficients de transmission (T) et de réflexion (R) de l'onde électromagnétique  $\psi_j$  exprimée dans l'équation (V.8) sont déterminés à partir des composantes perpendiculaire et parallèle de l'onde électromagnétique  $\psi_j$

$$\psi_j = h_j \cdot k_{zj} = h_j \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\epsilon_j - \sin^2 \theta_0} \quad \text{équation (V.8)}$$

- Composante perpendiculaire :

$$A_{j-1} \cdot e^{-i\psi_{j-1}} + A'_{j-1} \cdot e^{+i\psi_{j-1}} = A_j + A'_j - k_{zj} \cdot (A_{j-1} \cdot e^{-\psi_{j-1}} - A'_{j-1} \cdot e^{+i\psi_{j-1}}) = -k_{zj} \cdot (A_j + A'_j) \quad \text{équation (V.9)}$$

- Composante parallèle :

$$A_{j-1} \cdot e^{-i\psi_{j-1}} + A'_{j-1} \cdot e^{+i\psi_{j-1}} = A_j + A'_j - \frac{k_{zj-1}}{\epsilon_{zj-1}} \cdot (A_{j-1} \cdot e^{-\psi_{j-1}} - A'_{j-1} \cdot e^{+i\psi_{j-1}}) = \frac{-k_{zj}}{\epsilon_{zj}} \cdot (A_j + A'_j) \quad \text{équation (V.10)}$$

En résolvant le système ci-dessus à deux équations et deux inconnues, on trouve une relation entre les amplitudes de l'onde transmise ( $A_{j-1}$ ) et réfléchie ( $A'_{j-1}$ ) à l'interface j-1 et celle de l'onde transmise et réfléchie à l'interface j pour chaque interface j (de 0 à N). En procédant par incrémentation successive sur chaque interface, on aboutit à l'expression de  $A_0$  et  $A_0'$  en fonction de  $A_{\text{substrat}}$ . Cette opération permet de remonter aux valeurs des coefficients de transmission T et de réflexion R.

$$T = \left| \frac{k_{\text{substrat}} \cdot t^2}{k_0} \right| = \left| \frac{k_{\text{substrat}}}{k_0} \right| \cdot \left| \frac{1}{A_0} \right|^2 \quad \text{équation (V.11)} \quad \text{et} \quad R = |r^2| = \left| \frac{A'_0}{A_0} \right|^2 \quad \text{équation (V.12)}$$

Ce calcul va permettre dans le paragraphe suivant de simuler la réflectivité des miroirs de Bragg et des structures Fabry-Pérot composées de Si et de  $\text{CaF}_2$ .

### 5.5.3.3 Simulation de la réflectivité

A partir du formalisme énoncé dans le paragraphe précédent, les spectres de réflectivité sont simulés en utilisant le logiciel *IMD 4.1.1* développé par *David L. Windt* en 2000. Ce programme calcule les spectres de réflectivité en fonction de la longueur d'onde en utilisant une base de données<sup>[17]</sup> et <sup>[18]</sup> comprenant les indices complexes de réfraction en fonction de la longueur d'onde de chaque matériau composant la structure.

#### Réflecteur de Bragg

Avec ce logiciel nous avons pu reproduire la réflectivité en fonction de la longueur d'onde d'un échantillon contenant trois périodes de Si/CaF<sub>2</sub> d'épaisseur respective 44 nm et 131 nm (figure V.5.3.c). Ces épaisseurs correspondent à un mode optique  $\lambda$  de 750 nm.

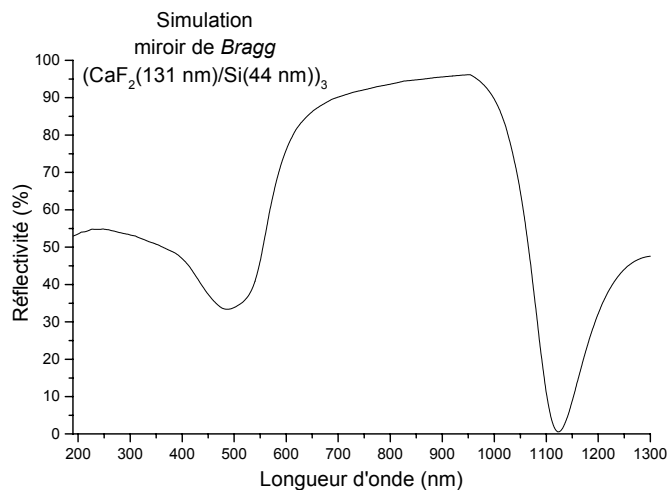


Figure V.5.3.c : spectre de réflectivité simulé pour 3 périodes de Si/CaF<sub>2</sub> d'épaisseur optique :  $\lambda/4$

#### Filtres interférentiels Fabry-Pérot ou microcavités

Les figures V.5.3.d et V.5.3.e représentent les spectres de réflectivité simulés en fonction de la longueur d'onde incidente, exprimée en nm, de deux structures *Fabry-Pérot*. Ces deux échantillons ont des réflecteurs de *Bragg* identiques (voir § 3.4), seul l'espaceur diffère. Le premier échantillon est constitué d'une couche nanocristalline de CaF<sub>2</sub> d'épaisseur optique  $\lambda/2$  équivalent à 262 nm en épaisseur nominale. Alors que le deuxième échantillon a comme espaceur un multipuits de 25 périodes de Si/CaF<sub>2</sub> entourée de deux couches de CaF<sub>2</sub> d'épaisseurs respectives 20,2 nm et 17,2 nm correspondant à une épaisseur optique totale égale à  $\lambda/2$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde du mode de la microcavité. Les épaisseurs des couches composant le multipuits sont de 1,6 nm pour le Si et de 3 nm pour le CaF<sub>2</sub>.

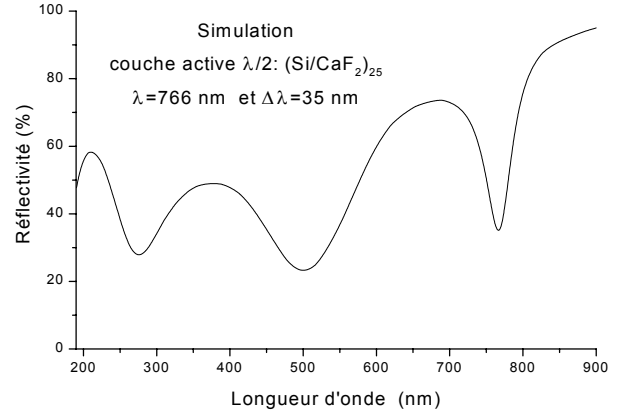
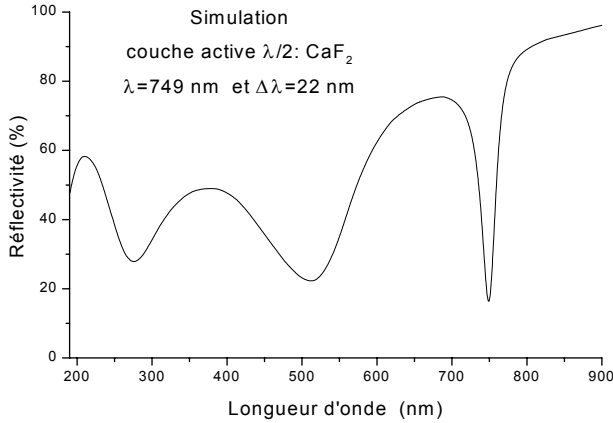


Figure V.5.3.d : spectre de réflectivité simulé pour une couche passive d'épaisseur  $\lambda/2$  composée de  $\text{CaF}_2$  Figure V.5.3.e : spectre de réflectivité simulé pour une couche active d'épaisseur  $\lambda/2$  composée de  $(\text{Si}/\text{CaF}_2)_{25}$

Ces simulations montrent une forte absorption correspondant à la longueur d'onde de *Bragg*  $\lambda$ , appelé mode de la microcavité. Les modes trouvés pour chaque échantillon sont autour de 750 nm. Ce point permet de vérifier que les épaisseurs choisies sont correctes. Les largeurs à mi-hauteur des modes sont faibles de l'ordre de 20 à 30 nm. Le sujet du prochain paragraphe est l'étude expérimentale de ces microcavités élaborées en épitaxie par jets moléculaires (EJM).

### 5.5.4 Résultats expérimentaux

Les courbes présentées ci-dessous sont obtenues à partir de la mesure brute divisée par un facteur correctif. Ce dernier est déterminé en divisant la réponse expérimentale d'un substrat de Si(111) par le spectre de réflectivité simulé lui correspondant.

#### Les réflecteurs de *Bragg*

L'écart d'indice optique entre le Si et le  $\text{CaF}_2$  permet de réaliser des miroirs de *Bragg* présentant une forte réflectivité pour un large domaine spectral. La figure V.5.4.a montre un réflecteur contenant trois périodes de Si/ $\text{CaF}_2$  d'épaisseur optique  $\lambda/4$ . Ce miroir présente une forte réflectivité voisine de 88 % sur une large étendue spectrale de l'ordre de 300 nm. *S Schön*<sup>19</sup> élabore un réflecteur de *Bragg* constitué de couches de AlGaAs et de  $\text{CaF}_2$ . Ce miroir élaboré en EJM présente les mêmes caractéristiques que le nôtre, c'est à dire une forte réflectivité (environ 90 %) pour des longueurs d'ondes comprises entre 700 nm et 1050 nm.

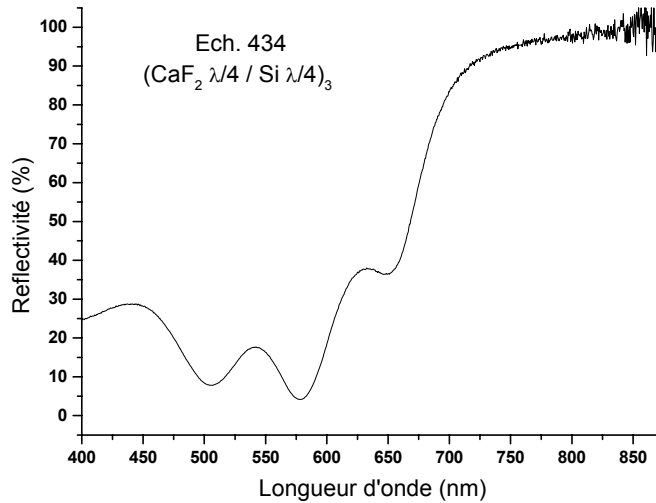


Figure V.5.4.a : spectre de réflectivité mesuré pour 3 périodes de Si/CaF<sub>2</sub> d'épaisseur optique :  $\lambda/4$

Les microcavités Fabry-Pérot

La première étape dans la caractérisation des microcavités consiste à visualiser leur mode  $\lambda$  et à les comparer avec ceux trouvés théoriquement. Le mode de la microcavité est défini à partir des mesures en réflectivité effectuées avec le spectromètre *UV 2401PC* de la marque *SHIMATZU*.

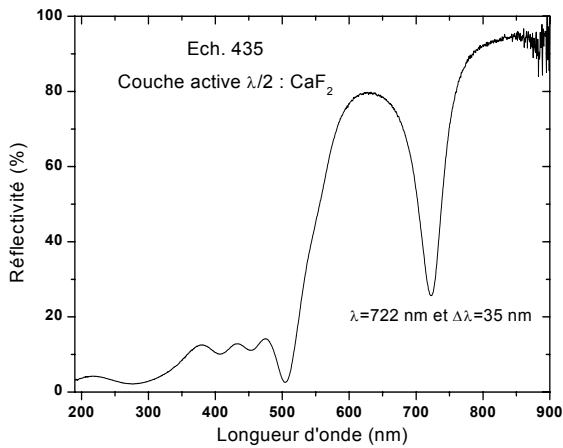


Figure V.6.b : spectre de réflectivité mesuré pour une couche active d'épaisseur  $\lambda/2$  composée de CaF<sub>2</sub>

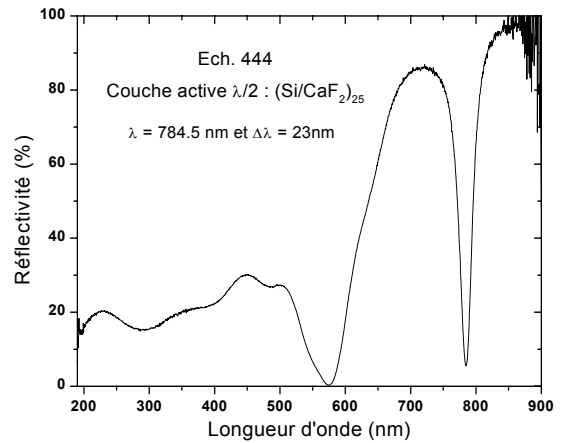


Figure V.6.c : spectre de réflectivité mesuré pour une couche active d'épaisseur  $\lambda/2$  composée de multicouches (Si/CaF<sub>2</sub>)<sub>25</sub>

Les figures V.6.b et V.6.c représentent les courbes de réflectivité pour deux microcavités *Fabry-Pérot*.

La première contient entre les deux miroirs de *Bragg* une couche nanocristalline de  $\text{CaF}_2$ . Cette structure n'émet pas de signal de PL mais avec la mesure de réflectivité, on trouve le mode de la cavité qui est centré à  $\lambda=722$  nm avec une largeur à mi-hauteur de  $\Delta\lambda=35$  nm. Le mode de réflectivité diffère de 27 nm par rapport à la valeur attendue. Cet écart peut avoir plusieurs origines : les épaisseurs des couches déposées ne correspondent pas à celles utilisées dans la simulation, dans cette dernière la rugosité n'est pas prise en compte. Enfin, l'indice complexe de réfraction du  $\text{CaF}_2$  n'est connu qu'à l'état cristallin et celui du Si nanocristallin peut connaître de fortes variations. En effet ce dernier à l'état nanocristallin réagit avec l'oxygène (contenu dans l'air) qui diffuse dans les couches de Si et modifie son indice.

Les mêmes constatations sont faites pour l'échantillon contenant 25 périodes de Si/ $\text{CaF}_2$  dans la zone active. Cette fois-ci le mode de la microcavité se situe à  $\lambda=784,5$  nm avec une largeur à mi-hauteur de  $\Delta\lambda=23$  nm. Les mesures de réflectivité confirment nos attentes, nous avons bien obtenu des modes correspondant à une longueur d'onde de  $750 \text{ nm} \pm 30 \text{ nm}$ .

L'analyse en réflectivité sur différentes zones de la surface a montré un mode de la cavité ne variant que de quelques nanomètres entre le bord et le centre de l'échantillon. Cette expérience confirme la bonne homogénéité des épaisseurs déposées sur l'ensemble de la surface. Ceci est assuré par la rotation de l'échantillon pendant le dépôt.

Après avoir visualisé le mode des microcavités, l'étape suivante est de mesurer la photoluminescence de ces échantillons.

Les mesures en photoluminescence de ces échantillons ne montrent aucune émission radiative alors que l'échantillon n°446 comprenant le même nombre de multicouches  $(\text{Si}/\text{CaF}_2)_{25}$  déposées sur du Si(111) présente de la photoluminescence (figure V.6.d). Les deux premiers pics sur la figure V.5.g sont des artefacts attribués aux raies de la lampe Hg qui n'ont pas été correctement filtrées.

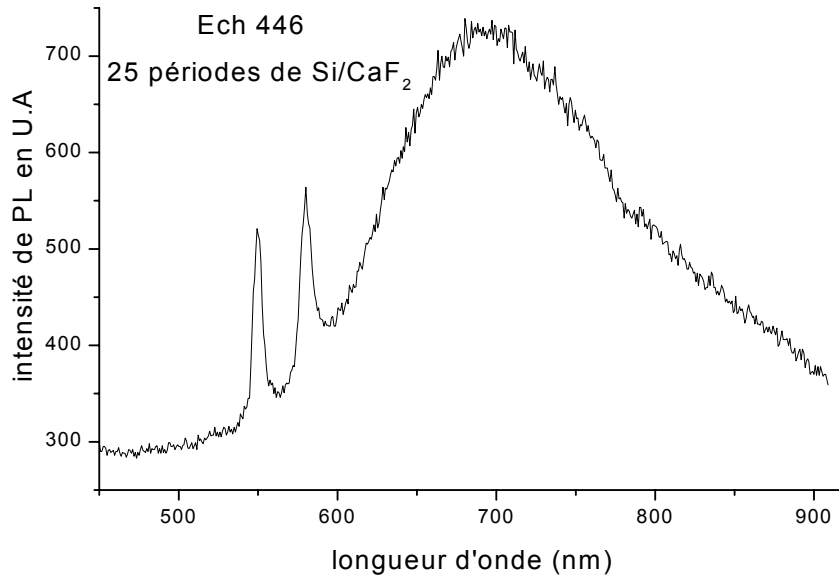


Figure V.6.d : PL en fonction de la longueur d'onde pour un multipuits de 25 périodes de Si/CaF<sub>2</sub>

Les causes exactes de l'absence d'émission radiative dans le cas de la microcavité ne sont à ce jour pas encore bien comprises. Toutefois plusieurs hypothèses sont envisageables.

La première consiste à considérer les multicouches Si/CaF<sub>2</sub> comme non passivées car le deuxième miroir de *Bragg* fait barrage pour la diffusion de dioxygène. Sans cette étape nous avons vu que l'émission radiative est impossible. Pour palier ce processus, une nouvelle structure *Fabry-Pérot* est réalisée semblable à celle obtenue auparavant (ech.444) sauf que cette fois-ci la croissance est interrompue à la fin du dépôt des multicouches. Cet échantillon est sorti du bâti d'épitaxie et subi une passivation naturelle à l'air pendant 72 heures. Ensuite il est réintroduit dans le bâti pour déposer le deuxième réflecteur de *Bragg*. Malgré cette passivation, cet échantillon n'a pas présenté de PL à température ambiante. Cette hypothèse est donc écartée.

La deuxième hypothèse considère que l'intensité radiative est trop faible pour être détectée. Dans la plupart des cas énoncés dans l'état de l'art, les microcavités amplifient le signal de PL, seule la microcavité élaborée par *D.J. Lockwood*<sup>[13]</sup> déroge à cette règle. Nos microcavités semblent se comporter de la même manière.

Enfin, la dernière hypothèse considère le multipuits Si/CaF<sub>2</sub> dans la microcavité non plus nanocristallin mais amorphe. En effet, les couches épaisses de Si et de CaF<sub>2</sub> (supérieures à 40 nm) constituant le premier réflecteur de *Bragg* sont amorphes, le multipuits déposé ensuite va à son tour être amorphe. Si nous admettons qu'il est nécessaire d'avoir un multipuits nanocristallin pour obtenir de la luminescence, l'hypothèse avancée ici est la plus probable.



## 5.6 Conclusion

Pour conclure ce chapitre sur les propriétés optiques, nous pouvons dire que la première étape consistant à la fabrication d'un filtre interférentiel de *Fabry-Pérot* a été réalisée. En effet, le mode de la cavité a pu être obtenu à la longueur d'onde correspondant au maximum de l'intensité de photoluminescence pour des multicouches nanocristallines de Si/CaF<sub>2</sub>. Ce mode d'une finesse d'une dizaine de nanomètres est à comparer avec la largeur spectrale de 200 nm observée pour la photoluminescence des multipuits Si/CaF<sub>2</sub>. A l'inverse l'étape suivante consistant à émettre un signal de photoluminescence à température ambiante à partir de la microcavité n'a pas encore donnée satisfaction. Les échantillons même passivés ne montrent aucune photoluminescence. Plusieurs hypothèses sont possibles pour expliquer cette absence d'émission radiative :

- la passivation des liaisons pendantes reste encore insuffisante,
- diminution de l'émission radiative due à la configuration de la structure *Fabry-Pérot*.

L'hypothèse la plus probable à notre avis pour expliquer l'absence de photoluminescence de ces microcavités est de considérer le multipuits dans la microcavité non plus nanocristallin mais amorphe. La perte du caractère nanocristallin « tuerait » la luminescence des multipuits Si/CaF<sub>2</sub>.

L'épitaxie par jets moléculaires s'est révélée comme une technique de choix pour l'obtention de filtres interférentiels. Elle permet un contrôle des épaisseurs à la monocouche, ce qui nous a permis d'obtenir une bonne reproductibilité des épaisseurs et des échantillons. Cependant, les épaisseurs de ces structures sont de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres, compte tenu des faibles flux utilisés (inférieurs à 0,1 nm/s) les temps d'élaboration restent importants (plusieurs heures).

Enfin, l'homogénéité des épaisseurs déposées sur la totalité de la surface a pu être mis en évidence en mesurant les spectres de réflectivité en différents points de la surface de l'échantillon.

---

### Bibliographie du chapitre 5

- [1] L. Vervoort, Thèse de doctorat de l'université d'Aix-Marseille 2, Elaboration et propriétés de photoluminescence de multi-puits quantiques Si/CaF<sub>2</sub>, (1996).
- [2] S. Ménard, Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier, Propriétés optiques et électriques des nanostructures de Si/CaF<sub>2</sub>, (1999).
- [3] L.T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, Appl. Phys. Lett. Vol. n° 57 p.1046-1048 (1990).
- [4] F. Bassani et al., Fabrication and optical properties of Si/CaF<sub>2</sub> (111) multi-quantum wells, J. Appl. Phys. 79(8), p.4066-4071 (1996).
- [5] F. Bassani et al., MBE Growth of Si/CaF<sub>2</sub> Nanostructures :Photoluminescence and Absorption Properties, Phys. Stat. Sol. (a) 165, 49, p.49-55 (1998).
- [6] F. Bassani et al., Improvement in the luminescence properties of Si/CaF<sub>2</sub> nanostructures, Mat. Sc. Eng. B, B69-70, p.340-344 (2000).
- [7] D.J. Lockwood et al., Quantum confined luminescence in Si/SiO<sub>2</sub> superlattices, Phys. Rev. B, Vol.76, n°3 p.539-541 (1996).
- [8] G.G. Qin et al., Experimental evidence for luminescence from silicon oxide layer in oxidized porous silicon, Phys. Rev. B Vol. 54, n°4, p. 2548-2555 (1996).
- [9] R.A. Street et al., Adv. Phys. Vol. 30 p.609 (1981).
- [10] G. Mattei et al., Enhancement of adsorbate vibrations due to interaction with microcavity mode in porous silicon superlattices, Surface Science Vol. 427-428, p. 235-238 (1999).
- [11] S. Setzu et al., Optical properties of multilayered porous silicon, Mat. Sc. & Eng. B, Vol. B69-70, p. 34-42 (2000).
- [12] L. Pavesi et al., All porous silicon microcavities: growth and physics, Journal of Luminescence, Vol. 80, p.43-52 (1999)
- [13] D.J. Lockwood et al., Visible light emission from Si/SiO<sub>2</sub> multilayers in planar microcavities, Physica E, Vol.6, p.201-204 (2000).
- [14] G. Pucker et al., Photoluminescence from (Si/SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> superlattices and their use as emitters in [SiO<sub>2</sub>/Si]<sup>n</sup> SiO<sub>2</sub> [SiO<sub>2</sub>/Si]<sup>n</sup> microcavities, Spectrochimica Acta Part A, Vol.57, p. 2019-2028 (2001).
- [15] F. Iacona et al., Luminescence properties of Si nanocrystals embedded in optical microcavities, Mat. Sc. & Eng C, Vol. 19, p.377-381 (2002).
- [16] F. Giorgis et al., Luminescence properties of amorphous silicon-nitride-based optical microcavities, J. of non-cryst. Sol. Vol. 299-302, p.653-657 (2002).
- [17] Handbook of optical constants of solids, Academic Press, Ed. By Edward D. Palik (1985).
- [18] Handbook of optical constants of solids II, Academic Press, Ed. By Edward D. Palik (1991).
- [19] S. Schön et al., GaAs absorber layer growth for broadband AlGaAs/fluoride SESAMs, Journal of Crys. Growth, Vol. 227-228, p.172-176 (2001).

## Chapitre 6 Conclusion générale et perspectives

Nous avons étudié dans cette thèse l'élaboration de nanostructures Si/CaF<sub>2</sub> déposées sur des substrats de Si(111) ainsi que leurs propriétés électriques et optiques.

La technique utilisée dans l'élaboration des échantillons, l'épitaxie par jets moléculaires, s'est révélée être particulièrement adaptée pour les différentes croissances effectuées : de la couche mince de CaF<sub>2</sub> déposée sur du Si(111) à la réalisation de structures complexes comme les multicouches nanométriques de Si/CaF<sub>2</sub> et les structures *Fabry-Pérot* (miroirs de *Bragg* et microcavités).

La première partie de l'étude a consisté à étudier les échantillons d'un point de vue structural et chimique.

Les couches minces de CaF<sub>2</sub> déposées sur du Si(111) ont été étudiées en microscopie à force atomique. De ce travail, il en ressort que la croissance du CaF<sub>2</sub> sur du Si(111) est bidimensionnelle pour des températures suffisamment élevées (supérieures à 600°C), néanmoins nous observons une croissance par coalescence d'îlots bidimensionnels.

Les morphologies des croissances à basse température (température ambiante) montrent des surfaces plus rugueuses avec formation d'îlots tridimensionnels triangulaires d'une hauteur de 4 à 5 monocouches de CaF<sub>2</sub> pour une épaisseur totale de CaF<sub>2</sub> déposée de 3 nm.

Notons enfin que pour obtenir des couches de CaF<sub>2</sub> homogènes (sans trou) il faut déposer préalablement un « *buffer* » de Si d'une épaisseur de 36 nm épitaxié à 700°C. Sans ce dernier la couche présente une densité de trous importante empêchant toute utilisation par la suite.

Les structures complexes élaborées à basse température pour conserver une structure bidimensionnelle présentent une morphologie de surface rugueuse due à la faible température de croissance et aux épaisseurs déposées (de l'ordre de la centaine de nanomètres). Ces échantillons ont été observés en microscopie électronique en transmission. Cette étude nous a permis de confirmer trois choses :

- Le caractère nanocristallin des couches déposées.
- La structure multicouche bidimensionnelle caractérisée par un empilement périodique de couches de Si et de CaF<sub>2</sub> suivant l'axe de croissance.
- Et enfin l'exactitude des épaisseurs déposées.

## A-PDF MERGER DEMO

Le deuxième axe de ce travail a été d'étudier les propriétés électriques des échantillons comprenant un multipuits nanocristallin de Si/CaF<sub>2</sub> et une couche monocristalline ou nanocristalline de CaF<sub>2</sub>, dans le but de mieux comprendre les mécanismes de transport.

Les propriétés électriques des multicouches se sont révélées être très complexes et c'est pour cette raison que nous nous sommes concentrés sur des échantillons plus simples, formés d'une seule couche de CaF<sub>2</sub> monocristalline ou nanocristalline.

Nous pouvons dire que les multipuits Si/CaF<sub>2</sub> se comportent comme des isolants si la couche de CaF<sub>2</sub> a une épaisseur supérieure à 1 nm. A partir des mesures C-V, nous avons pu déterminer plusieurs paramètres comme par exemple la densité de défauts à l'interface, estimée à  $1 \cdot 10^{16} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Dans le but de déterminer les propriétés électriques d'une seule couche de CaF<sub>2</sub>, nous avons réalisé une étude comparative entre les structures monocristallines et nanocristallines. Il ressort de cette comparaison que les caractéristiques des couches nanocristallines ressemblent à celles des hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub>. Nous avons pu calculer les densités de défauts à l'interface entre le Si et le CaF<sub>2</sub> nanocristallin qui sont dans l'ensemble inférieures d'un facteur dix à celles de l'interface entre le substrat de Si(111) et les hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub>.

En ce qui concerne les couches monocristallines, elles ont présenté des caractéristiques C-V totalement horizontales (absence de variation de la capacité en fonction de la tension) rendant impossible le calcul de la densité de défauts à l'interface. Cette importante densité de défauts est causée par le type de liaisons à l'interface Si/CaF<sub>2</sub>. En effet, dans une interface de type B (obtenue lors d'une température de croissance de CaF<sub>2</sub> supérieure à 300°C) un plan d'atomes de F disparaît engendrant un grand nombre de liaisons pendantes à l'interface Si/CaF<sub>2</sub>. Ces liaisons pendantes ne peuvent pas toutes se passer ou se lier et créent un grand nombre de défauts à l'interface Si/CaF<sub>2</sub>. A l'inverse une interface de type A (obtenue à une température de croissance de CaF<sub>2</sub> inférieure à 300°C) conserve le plan d'atomes de F à l'interface Si/CaF<sub>2</sub> et a par conséquent moins de défauts à l'interface.

Cependant nous avons observé une différence importante entre les hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub> et les couches nanocristallines de CaF<sub>2</sub>. En effet, ces dernières présentent une résistance différentielle négative (RDN). L'apparition de cette RDN semble être liée au stockage de charges électriques sur des défauts de la structure, créant en quelque sorte une fonction mémoire.

L'explication donnée pour l'apparition de la RDN est confirmée par les résultats obtenus par simulation numérique. En effet, nous avons réussi en partant des conditions initiales à recréer

## A-PDF MERGER DEMO

la RDN observée expérimentalement en modélisant la charge et la décharge des défauts de la structure par des capacités et des résistances.

Il serait intéressant de poursuivre l'étude des propriétés électriques en tentant d'améliorer l'interface entre le Si et le CaF<sub>2</sub> et d'arriver à obtenir des densités de défauts à l'interface équivalentes à celles observées avec l'interface Si/SiO<sub>2</sub>. Cette interface pourrait être améliorée par des recuits sous H<sub>2</sub> ou F<sub>2</sub>. Une autre perspective envisageable est de tenter de caractériser électriquement une couche de CaF<sub>2</sub> d'épaisseur inférieure à 5 nm. Pour cela il faudrait élaborer des échantillons avec des contacts déportés. Cette étude pourrait déboucher sur la fabrication d'une structure dite « tunnel résonnant ».

Le dernier axe de ce travail a été de réaliser un filtre interférentiel *Fabry-Pérot* constitué d'hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub>. Ces dernières émettent un signal de photoluminescence et d'électroluminescence à température ambiante dans le visible (rouge) pour un nombre de périodes variant de 25 à 100. Il semblait donc intéressant de les insérer dans des filtres interférentiels pour améliorer les caractéristiques du signal de photoluminescence en sélectionnant une étroite fenêtre en longueur d'onde. La première étape consistant à réaliser un réflecteur de *Bragg* s'est montrée prometteuse. En effet pour trois périodes de Si/CaF<sub>2</sub> d'épaisseur optique  $\lambda/4$ , ce miroir a présenté une réflectivité de 88 % sur une large étendue spectrale (300 nm).

L'étape suivante était d'élaborer une microcavité avec un mode de 750 nm correspondant au maximum du signal de photoluminescence des hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub>. Nous avons bien obtenu un mode autour de 750 nm en réflectivité avec une finesse d'une dizaine de nanomètres par rapport à la largeur spectrale de 200 nm observée pour la photoluminescence des multipuits Si/CaF<sub>2</sub>. Par contre, nous n'avons pas enregistré de signal de photoluminescence. Les explications de cette absence de photoluminescence ne sont pas encore très bien comprises. Nous pouvons tout de même énoncer quelques raisons comme une passivation des liaisons pendantes insuffisante ou encore une émission radiative affaiblie par la rugosité aux interfaces.

Nous pouvons imaginer la possibilité d'insérer des couches de matériau luminescent (par exemple la *Rhodamine 800* qui émet dans le visible) dans ces filtres interférentiels de *Fabry-Pérot* constitués d'hétérostructures Si/CaF<sub>2</sub> afin d'obtenir une microcavité *Fabry-Pérot* émettant un signal de photoluminescence.

## A-PDF MERGER DEMO

Il semble tout de même intéressant de poursuivre l'investigation pour fabriquer une microcavité *Fabry-Pérot* constituée de couches de Si et de CaF<sub>2</sub> émettant de la photoluminescence. L'introduction d'erbium dans les couches de CaF<sub>2</sub> peut s'avérer intéressante pour étudier le transfert d'excitation entre les puits de Si nanocristallins et le centre radiatif de l'erbium. En effet, il a été montré que le rendement radiatif de l'erbium implanté dans une structure contenant des nanocristaux de Si dans SiO<sub>2</sub> était important et conduisait à une émission à 1,54 μm à température ambiante.

Les différents points abordés ci-dessus montrent la variété des recherches réalisées sur ces deux matériaux le silicium et le fluorure de calcium, qui recèlent sans doute encore bon nombre d'informations intéressantes.